



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E
MECÂNICAS DE FILMES DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)
PLASTIFICADOS COM DIBUTIL FUMARATO OU DIBUTIL
MALEATO**

LUANA CANZIAN LLANES

Florianópolis
Julho/2017

Luana Canzian Llanes

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E
MECÂNICAS DE FILMES DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) PLASTIFICADOS
COM DIBUTIL FUMARATO OU DIBUTIL MALEATO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Coorientador: Samuel Hammes Clasen

Florianópolis
Julho/2017

Luana Canzian Llanes

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E
MECÂNICAS DE FILMES DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) PLASTIFICADOS
COM DIBUTIL FUMARATO OU DIBUTIL MALEATO**

Prof. Dr. Luciano Vitali
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Luís Otávio de B. Benetoli

Prof. Thiago Ferreira da Conceição

Florianópolis
Julho/2017

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Alfredo Tibúrcio pela orientação, aprendizado e oportunidade!
Muito obrigado!

Ao Samuel Hammes Clasen que inicialmente me orientou, fornecendo a base para a realização do projeto.

Ao Idejan Padilha Gross. Obrigada pela amizade, ensinamentos e por ficar no laboratório longas horas quando precisava terminar as análises!

Ao grupo POLIMAT pela ajuda, amizade e incentivo durante este ano de trabalho.

Ao Professor Santiago Yunes que, como coordenador do curso no início da minha graduação, me inspirou e acreditou no que poderia chegar a alcançar!

Aos meus pais Daniel e Anahi, pelo amor, educação e apoio ao longo da vida.

À minha irmã Solana, pelo carinho, suporte, aconchego e ajuda em todos os momentos estressantes da graduação.

Aos meus amigos, que tornaram este momento da graduação tão especial.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.

A todos que participaram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho investigou-se a influência do dibutil fumarato e dibutil maleato nas concentrações de 10,3%, 14,3% e 18,1% em massa na plastificação do poli(ácido láctico). A adição dos plastificantes na matriz de PLA ocorreu por meio de extrusão a 160 °C seguida pela termoprensagem a 170 °C para preparo dos filmes. A avaliação das propriedades dos filmes, para determinação da influência do plastificante no meio utilizou a análise gravimétrica, para quantificar o teor real de plastificante na matriz após os processos térmicos; análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura e análise dinâmico-mecânica para investigar a influencia do plastificante nos parâmetros de temperatura de transição vítrea, cristalização e fusão; entalpias de cristalização e fusão; e grau de cristalinidade; como também o ensaio de tensão-deformação por meio de tração aplicada nos filmes para investigação da deformação na ruptura e módulo de Young. A análise de dados permitiu observar uma perda na massa de plastificante inicialmente adicionada. Apesar da redução no teor de plastificante, houve uma redução significativa na Tg, evidenciada nos filmes com teor inicial de 14,3% de plastificante que também mostraram um aumento na deformação na ruptura. O módulo de Young para os filmes plastificados, quando comparado ao PLA, também mostrou redução. Ainda, os filmes com 10,3% de plastificante inicial, mostraram um efeito antiplastificante, enquanto que os dados observados para os filmes com 18,1% de plastificante sugerem uma reação de enxerto ou extensão de massa molar.

Palavras-chave: poli(ácido láctico), dibutil fumarato, dibutil maleato, efeito plastificante, efeito antiplastificante.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidade monomérica do PLA.	17
Figura 2. Estrutura química dibutil maleato.	22
Figura 3. Estrutura química dibutil fumarato.	22
Figura 4. Esquema de síntese do ácido maleico.	25
Figura 5. Esquema de síntese do dibutil maleato.	25
Figura 6. Esquema de síntese do dibutil fumarato.	26
Figura 7. Espectro de ^1H -NMR para dibutil fumarato.	30
Figura 8. Ampliação do espectro de ^1H -NMR para dibutil fumarato.	31
Figura 9. Espectro de infravermelho para dibutil fumarato.	32
Figura 10. Espectro de ^1H -NMR para dibutil maleato.	33
Figura 11. Aproximação para espectro de ^1H -NMR para dibutil maleato contendo valor para integrais.	33
Figura 12. Espectro de infravermelho para dibutil maleato.	34
Figura 13. Curva de módulo de armazenamento por temperatura para dibutil fumarato.	36
Figura 14. Curva de módulo de armazenamento por temperatura para dibutil maleato.	37
Figura 15. a) Curva de fluxo de calor em função de temperatura para aquecimento de amostras de: a) dibutil fumarato b) dibutil maleato.	39
Figura 16. Curva de fluxo de calor em função de temperatura para aquecimento com destaque para as transições de fase observadas nos filmes.	40
Figura 17. a) Curva de fluxo de calor em função de temperatura para aquecimento evidenciando a cristalização para amostra de: a) dibutil fumarato; b) dibutil maleato.	42
Figura 18. Primeira e segunda corrida térmica para amostra: a) PLA/DBF18 b) PLA/DBM18.	44
Figura 19. Curva de fluxo de calor em função de temperatura evidenciando a fusão para amostra: a) de dibutil fumarato; b) dibutil maleato.	45
Figura 20. Curva de tensão em função de porcentagem de deformação para: a) PLAext; b) PLA/DBM10	47
Figura 21. Curva de tensão em função de porcentagem de deformação para a) PLAext; b) PLA/DBF10.	48

Figura 22. Curva de tensão em função de porcentagem de deformação para a) PLA/DBF10; b) PLA/DBF14; c) PLA/DBF18. 50

Figura 23. Curva de tensão em função de porcentagem de deformação para a) PLA/DBM10 b) PLA/DBM14; c) PLA/DBM18..... 51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades térmicas e mecânicas do PLA plastificado com diferentes plastificantes.....	21
Tabela 2. Porcentagens em massa dos componentes dos filmes de dibutil fumarato.	27
Tabela 3. Porcentagens em massa dos componentes dos filmes de dibutil maleato.	27
Tabela 4. Porcentagem em massa inicial de plastificante adicionada e da massa determinada por gravimetria.	35
Tabela 5. Valores de temperatura de transição vítrea determinados por análise dinâmico-mecânica.....	37
Tabela 6. Propriedades térmicas do PLA plastificado com dibutil fumarato a diferentes concentrações.	40
Tabela 7. Propriedades térmicas do PLA plastificado com dibutil maleato a diferentes concentrações.	41
Tabela 8. Propriedades térmicas do PLA plastificado com dibutil fumarato na primeira e segunda corridas térmicas.	44
Tabela 9. Propriedades térmicas do PLA plastificado com dibutil maleato na primeira e segunda corridas térmicas.....	44
Tabela 10. Análises de Tuckey para o filme plastificado com dibutil maleato.....	47
Tabela 11. Análise de Tuckey para o filme plastificado com dibutil fumarato.....	48
Tabela 12. Análise de Tuckey para comparação entre o filme plastificado com dibutil fumarato e dibutil maleato.	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PLA - Poli(ácido láctico)

DBF - Dibutil fumarato

DBM - Dibutil maleato

FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier

$^1\text{H-NMR}$ - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

DMA - Análise dinâmico mecânica

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

T_g - Temperatura de transição vítrea

T_{c1} – primeira temperatura de cristalização

T_{c2} – segunda temperatura de cristalização

T_{cpf} – temperatura de cristalização pré-fusão

T_f – temperatura de fusão

X_c – porcentagem de cristalinidade.

PLA_{ext} - Poli(ácido láctico) extrudado e termoprensado

PLA/DBF10 - Poli(ácido láctico)/dibutil fumarato na proporção de 89,7/10,3

PLA/DBF14 - Poli(ácido láctico)/dibutil fumarato na proporção de 85,7/14,3

PLA/DBF18 - Poli(ácido láctico)/dibutil fumarato na proporção de 81,9/18,1

PLA/DBM10 - Poli(ácido láctico)/dibutil maleato na proporção de 89,7/10,3

PLA/DBM14 - Poli(ácido láctico)/dibutil maleato na proporção de 85,7/14,3

PLA/DBM18 - Poli(ácido láctico)/dibutil maleato na proporção 81,9/18,1

PLADBx - Poli(ácido láctico) plastificado com dibutil maleato ou dibutil fumarato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	16
2.1	BIOPOLÍMEROS	16
2.1.1	PLA.....	17
2.1.1.1	Propriedades do PLA.....	18
2.2	PROPRIEDADE TÉRMICA DOS POLÍMEROS	18
2.3	PLASTIFICAÇÃO	19
2.3.1	Plastificação do PLA	21
2.4	DIBUTIL MALEATO	21
2.5	DIBUTIL FUMARATO	22
2.6	PARAMETROS DE SOLUBILIDADE NA DETERMINAÇÃO DA PLASTIFICAÇÃO DO PLA COM DIBUTIL MALEATO E DIBUTIL FUMARATO	23
3	OBJETIVOS	24
3.1	OBJETIVO GERAL.....	24
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
4	MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1	SÍNTESE DO ÁCIDO MALEICO.....	25
4.2	SÍNTESE DO DIBUTIL MALEATO	25
4.3	SÍNTESE DO DIBUTIL FUMARATO.....	26
4.4	ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	26
4.5	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON	26
4.6	PREPARO DOS FILMES DE PLA.....	27
4.7	TEOR DE PLASTIFICANTE NA MATRIZ POLIMÉRICA.....	28
4.8	ANÁLISE DE PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS.....	28
4.8.1	Análise Dinâmico Mecânica.....	28

4.8.2	Calorimetria Diferencial de Varredura	28
4.9	PROPRIEDADES MECÂNICAS	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE SÍNTESE.....	30
5.1.1	Dibutil fumarato	30
5.1.2	Dibutil maleato	32
5.2	TEOR DE PLASTIFICANTE NO PLA	35
5.3	ANÁLISE DE PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS.....	36
5.4	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA	36
5.4.1	Análise de DSC	38
5.4.1.1	Análise da temperatura de cristalização	41
5.4.1.2	Efeito da história térmica no polímero.....	43
5.4.1.3	Análise da temperatura de fusão	45
5.5	ENSAIO MECÂNICO	46
6	Conclusão.....	53
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

A indústria de materiais teve um grande desenvolvimento a partir da industrialização de materiais poliméricos. Inicialmente os polímeros se baseavam no petróleo como matéria-prima. Entretanto, tem-se uma série de desvantagens do ponto de vista ecológico associado ao uso de derivados do petróleo. Ainda, frente ao cenário de produção e consumo em massa da sociedade, há uma geração exacerbada de resíduos que torna essencial o desenvolvimento de estratégias sustentáveis para minimizar o impacto ambiental. Desta maneira, nas últimas décadas levantou-se o interesse em pesquisas na área de materiais biodegradáveis, como também, materiais de fontes renováveis buscando tornar sustentável o mercado de materiais poliméricos.

Os trabalhos científicos nesta área têm-se direcionado ao desenvolvimento de materiais biodegradáveis com propriedades específicas que possibilitem sua ampla aplicação em substituição a materiais poliméricos convencionais não biodegradáveis. Entre as pesquisas, o poli(ácido láctico), biodegradável e de fonte sustentável, tem destaque devido a suas propriedades físico-químicas e de barreira semelhantes a de derivados de petróleo como polipropileno, poliestireno e polietileno tereftalato. Porém, o polímero apresenta limitações de uso devido a suas propriedades de rigidez e fragilidade.

Diversas maneiras de modificar o polímero são usadas como adição de plastificante, copolimerização ou formação de blendas com polímeros flexíveis. Desta forma, o presente trabalho investigou a plastificação do poli(ácido láctico) por dibutil fumarato ou dibutil maleato partindo da semelhança de parâmetros de solubilidade destes, que indicam uma boa interação polímero-plastificante.

Visando este objetivo, foram sintetizados os plastificantes e inseridos na matriz polimérica por método de extrusão, seguido da termoprensagem. Avaliaram-se as propriedades mecânicas e térmicas dos filmes para determinação da influência dos plastificantes nas propriedades do material. O estudo utilizou as técnicas de DSC, DMA, análise de tensão-deformação, infra-vermelho, $^1\text{H-NMR}$.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BIOPOLÍMEROS

A indústria de polímeros transformou o mercado. Características como baixo custo, durabilidade e facilidade na moldagem fundamentaram o crescente uso de polímeros em diversos setores na indústria¹. Os polímeros sintéticos derivados de petróleo embasaram o rápido desenvolvimento e abrangência da indústria de polímeros. Entretanto estes polímeros sintéticos derivados de *commodities* de petróleo são, na maioria, resistentes a influências como umidade ou ataque microbiano, dificultando o modo de disposição destes resíduos^{2,3}. Ainda, tem-se a emissão de gases do efeito estufa durante a produção dos polímeros, e problemáticas pela redução das reservas de petróleo e flutuação do custo de produção destes polímeros devido à variação do preço do óleo cru, que dificultam uso de petróleo como fonte⁴.

Para contornar estas problemáticas levantadas vem-se desenvolvendo crescentemente a utilização de biopolímeros. Espera-se que em 2020 o mercado de biopolímeros atinja mais de três milhões de toneladas por ano⁵. Biopolímeros são divididos em polímeros derivados de biomateriais e polímeros biodegradáveis. Os derivados de biomateriais estão associados à utilização de fontes renováveis como matéria-prima na produção de polímeros. Já os biodegradáveis estão majoritariamente relacionados à capacidade do polímero em ser degradado em cadeias menores pela influência de micro-organismos⁶. Assim, busca-se a redução do volume de resíduos por meio da degradação em aterros ou tratamento em plantas de compostagem⁷.

O mecanismo de biodegradação depende de características de superfície, como área superficial, hidrofiliabilidade; características estruturais, como massa molar, estrutura química; além de propriedades físicas como temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, módulo de elasticidade, grau de cristalinidade e estrutura cristalina⁸.

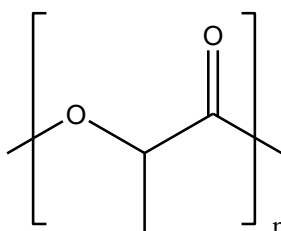
Dentro deste contexto, o poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero biodegradável de fonte renovável que apresenta características adequadas para a substituição dos polímeros derivados de petróleo.

2.1.1 PLA

O PLA é um polímero biodegradável, de fonte renovável pertencente à classe de poliésteres alifáticos. Apresenta uma variedade de aplicações devido às propriedades óticas, mecânicas, térmicas e de barreira, comparáveis aos polímeros disponíveis comercialmente de origem petroquímica – como polipropileno, poliestireno, polietileno tereftalato - além da baixa toxicidade⁹.

A unidade de repetição da cadeia macromolecular do PLA é o ácido láctico (2-hidróxiopropanoico), representado na Figura 1. O PLA com um carbono assimétrico na unidade de repetição pode ocorrer em duas formas enantioméricas L- e D-¹⁰. Características como o grau de cristalinidade, temperatura de fusão e facilidade de processamento são alteradas pela razão entre os isômeros óticos no polímero¹¹.

Figura 1. Unidade monomérica do PLA.



A obtenção do ácido láctico pode ocorrer por via sintética ou fermentação de carboidratos, sendo a segunda forma mais aplicada na indústria¹². Para a fermentação podem-se usar diversos açúcares como glicose, maltose e dextrose do amido de batata; sacarose da beterraba ou lactose do soro do queijo¹³.

O principal método de produção de ácido láctico acontece pelo ciclo metabólico de um grupo de bactérias denominadas bactérias de ácido láctico. Incluem-se neste grupo as espécies *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Pediococcus*, *Aerococcus*, *Leuconostoc* e *Coryne*¹⁴. As cepas otimizadas do gênero *Lactobacillus* estão entre as mais utilizadas¹⁵.

A produção do ácido láctico apresenta uma série de vantagens que incluem a fixação de quantidades significativas de dióxido de carbono a partir da produção da matéria-prima pela planta; economia de energia; habilidade de reciclo do ácido láctico por hidrólise ou alcólise; capacidade de alteração das propriedades físicas mediante

modificação do material^{16,17}. Os principais métodos de polimerização consistem na abertura de anel do lactídeo, o dímero cíclico de ácido láctico, ou policondensação¹⁸.

2.1.1.1 Propriedades do PLA

O PLA apresenta temperatura de transição vítrea na faixa de 49 a 63 °C e temperatura de fusão na faixa de 144 a 186 °C, variando em função da massa molar do polímero¹⁹. As propriedades do polímero incluem termoplasticidade e elevado módulo de Young, relacionado com a rigidez do material²⁰.

O processo de degradação do polímero apresenta duas etapas. A primeira, puramente hidrolítica, por meio de hidrólise das ligações éster, e a segunda, com micro-organismos que digerem oligômeros de ácido láctico produzindo dióxido de carbono e água. O processo degradativo apresenta vantagem quando comparado ao de outros polímeros biodegradáveis, em que as bactérias atacam diretamente o polímero²¹. Entretanto, a aplicação de PLA encontra limitações devido à rigidez e fragilidade²². Estudos têm sido realizados com intuito de aumentar a flexibilidade do polímero por meio de 1) adição de plastificante; 2) copolimerização e 3) formação de blendas com polímeros flexíveis²³.

2.2 PROPRIEDADE TÉRMICA DOS POLÍMEROS

A propriedade térmica de transição vítrea é essencial para o entendimento do fenômeno da plastificação de polímeros. A transição vítrea é uma transição termodinâmica de segunda ordem na qual há uma mudança de comportamento mecânico de polímeros amorfos, que varia de um comportamento típico de material rígido para o de um material elastomérico²⁴. A temperatura de transição vítrea é o valor médio da faixa de temperatura em que a transição ocorre; isto porque durante o aquecimento do material, as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem maior mobilidade – possibilidade de mudança de conformação²⁵. Abaixo da Tg há pouca movimentação molecular e o polímero está no estado vítreo, sendo duro, rígido e quebradiço²⁵.

2.3 PLASTIFICAÇÃO

A definição do termo plastificante está relacionada a uma substância que incorporada em um material, geralmente um plástico ou elastômero, altera suas propriedades resultando no aumento da flexibilidade ou distensibilidade²⁶. Em geral, o plastificante adicionado na matriz polimérica irá reduzir a tensão de deformação e a viscosidade, aumentando a flexibilidade e a resistência à fratura do filme^{27,28}. Outras propriedades que também podem ser alteradas pela presença de plastificante são grau de cristalinidade, propriedades de barreira e resistência à degradação biológica²⁹.

Diversas teorias foram formuladas para explicar os fenômenos observados na plastificação. A teoria mais aceita é a do volume livre, com contribuições de diversos autores a partir da descrição postulada por Fox e Flory, que relaciona a redução da temperatura de transição vítrea com a adição de plastificante no polímero pelo aumento do volume livre entre as cadeias³⁰. O conceito de volume livre é definido com a diferença entre o volume medido para o cristal e o volume na temperatura absoluta de zero Kelvin³⁰. A partir da teoria do volume livre, Sears e Darby, explicam o conceito de plastificação e antiplastificação de uma forma mais abrangente que o modelo de Fox e Flory, que supre algumas lacunas da teoria do volume livre, como a explicação da diminuição do módulo elástico com o plastificante ou o fenômeno da antiplastificação³⁰. Os autores consideram o modelo de micela franjada para descrever a estrutura sólida do polímero; sendo as regiões amorfas que tem maior volume livre as regiões onde preferencialmente se situa o plastificante³⁰.

O fenômeno da antiplastificação acontece quando a adição de uma pequena quantidade de plastificante, abaixo do limiar de plastificação diminui consideravelmente a T_g, porém aumenta o módulo elástico ou viscosidade e diminui a deformação na ruptura³¹. A adição de pouco plastificante pode resultar em um material mais rígido devido ao aumento no número e tamanho dos cristalitos, já que o pequeno aumento de volume livre gerado pelo plastificante permite uma nova redistribuição de configurações, permitindo um maior grau de cristalização³⁰. O aumento da organização da estrutura polimérica já foi observado também para polímeros não cristalinos³⁰.

Quando quantidades maiores de plastificantes são adicionadas, também pode ocorrer o aumento do teor de cristalinidade, porém as regiões amorfas tem um maior espaço livre entre elas, mais volumosas, resultando em um material mais flexível, com maior alongamento e menor módulo elástico, fenômeno da plastificação³⁰. Ainda, a diminuição da temperatura de transição vítrea com a adição de plastificante é associada ao efeito de blindagem do plastificante que diminui as interações inter e intramoleculares entre as cadeias poliméricas, que facilita a movimentação segmental e diminui a fricção interna no polímero³².

Em relação à T_g , a temperaturas maiores que esta as moléculas tem energia suficiente para rotacionar. Quando a temperatura diminui, alcançando valores próximos à T_g , há uma movimentação menor da cadeia e a estrutura torna-se cada vez mais compacta. Abaixo da T_g , os segmentos de cadeia estão densamente empacotados, de forma que a mobilidade interna é insignificante; assim, a plastificação é uma forma de aumentar o volume livre por meio da adição de moléculas relativamente pequenas em relação ao polímero³⁰. Geralmente, a presença de plastificante na matriz polimérica reduz a temperatura de transição vítrea, devido ao fato de influenciar na mobilidade das cadeias poliméricas à menor temperatura²⁷. Este efeito é dependente da estrutura química, da composição, massa molar e grupos funcionais do plastificante²².

Com relação a compatibilidade entre a matriz polimérica e o plastificante, diferentes parâmetros podem influenciar, tais como polaridade, constante dielétrica e solvatação⁷. O parâmetro de solubilidade de Hansen também indica a intensidade da interação uma vez que parâmetros similares sugerem que os componentes terão muita afinidade³³. A permanência do plastificante na matriz polimérica está relacionada à volatilidade e resistência à migração e extração por solventes. Devido às interações intermoleculares entre as moléculas do plastificante e as cadeias macromoleculares do polímero, a quantidade de interações intermoleculares polímero-polímero são reduzidas. Com a mudança na organização molecular tridimensional do polímero, ocorre um aumento do volume livre entre as cadeias poliméricas e aumenta a mobilidade intermolecular, resultando em um material mais facilmente deformável^{27,34}.

2.3.1 Plastificação do PLA

Plastificantes biodegradáveis e não biodegradáveis vem sendo utilizados para obtenção de filmes de PLA com propriedades específicas. Para alcançar as características desejadas da matriz polimérica, massa molar, polaridade e grupos terminais dos plastificantes são adequadamente avaliados³⁵.

Uma variedade de plastificantes convencionais pode ser utilizado no PLA. Mekonnen *et. al*³⁶ comprome uma série de dados experimentais de outros autores para plastificantes utilizados em matriz de PLA, relacionando as modificações nas propriedades do polímero, conforme descrito na tabela 1.

Tabela 1. Propriedades térmicas e mecânicas do PLA plastificado com diferentes plastificantes.

Plastificantes	MM (g mol ⁻¹)	Conc. (wt%)	Tg (°C)	E (Mpa)	ε (%)	α (MPa)
PLA puro	137000	100	59	1720	7	51,7
Trietil citrato	276	20	32,6		382	12,6
Tributil citrato	360	20	17,6		350	7,1
Trietilacetil citrato	318	20	30		320	9,6
Tributilacetil Citrato	402	20	17		420	9,2
Poli(oxietileno)	10000	21	31	320	7	49
Poli(3- caprolactona)	10000	20	35	961	25	19
Glicerol	92,09	20	53		-	-
PEG monolaureato	400	20	21		142	-
TPS plastificado	-	25	-		2,9	30,2
PEG	1500	10	34,3	1750	150	15,1
PEG	1500	20	23,2	1460	150	14,6

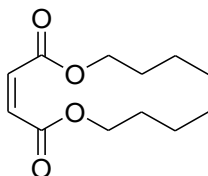
*Módulo de tração (E), tensão na ruptura (ε), deformação à ruptura (α).

Fonte: MEKONNEN *et al.*, 2013

2.4 DIBUTIL MALEATO

O dibutil maleato (dibutil (Z)-but-2-endioate – DBM), figura 2, é um líquido viscoso a temperatura ambiente, com baixa solubilidade em água.

Figura 2. Estrutura química dibutil maleato.

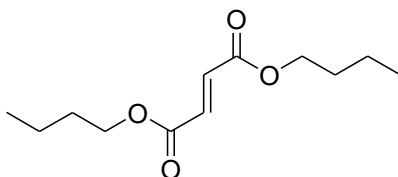


O composto possui ponto de ebulição de 280 °C e ponto de fusão de -85 °C³⁷, com a vantagem de ser biodegradável. Estudo realizado por Marchetti *et. al.*³⁸ conduziu testes de microcosmos de biodegradabilidade em dibutil maleato e éter metílico de tripropileno glicol em lama aeróbica a 30 °C e o resultado indicou uma rápida biodegradação do DBM no sistema de estudo. Ainda, Erythropel *et. al.*³⁹ compara a ação plastificante em PVC e a biodegradabilidade do plastificante, por meio do microorganismo *R. rhodocrous*, de vários diésteres de maleato, incluindo o dibutil maleato, em comparação com o di(2-etilhexil) ftalato. A pesquisa indicou resultados promissores para a aplicação do dibutil maleato em termos de redução da temperatura de transição vítrea e da biodegradabilidade.

2.5 DIBUTIL FUMARATO

O dibutil fumarato (dibutil (E)-but-2-endioate – DBF), figura 3, é também um líquido viscoso a temperatura ambiente, com baixa solubilidade em água.

Figura 3. Estrutura química dibutil fumarato.



Na literatura relatou-se a copolimerização do dibutil fumarato com o vinil acetato a partir de filmes depositados da emulsão, resultando em um polímero mais flexível e resistente a água⁴⁰. Takahashi et al. reportou ainda a copolimerização do dibutil fumarato com metilssulfato de p-loundecenoiloxifenil dimetilssulfônio nos solventes água, benzeno e dioxano; a copolimerização resultou na redução na temperatura de transição vítrea do copolímero⁴¹.

2.6 PARAMETROS DE SOLUBILIDADE NA DETERMINAÇÃO DA PLASTIFICAÇÃO DO PLA COM DIBUTIL MALEATO E DIBUTIL FUMARATO

Até o momento não foram relacionados trabalhos reportados com a plastificação do PLA pelo dibutil fumarato ou maleato. Entretanto, o parâmetro de solubilidade Hansen (HSP) permite prever uma boa interação entre o PLA e o dibutil maleato ou dibutil fumarato. O parâmetro se baseia na energia total de vaporização de um líquido que está relacionada às forças de dispersão, dipolo permanente e ligações de hidrogênio⁴². Desta forma, a similaridade de valores de HSP determina a extensão das interações. O PLA, com parâmetro de solubilidade de 20,5–21,1 MPa^{1/2}⁴³, e o dibutil maleato com parâmetro de solubilidade calculado pelo método de Hansen de 19,0 MPa^{1/2} indicam a possibilidade de uma homogeneidade na distribuição do plastificante na matriz polimérica de PLA⁴². O valor do parâmetro de solubilidade para o dibutil fumarato calculado pelo método de Hansen é de 18,2 MPa^{1/2}, também estando próximo ao do PLA e assim espera-se uma boa interação no sistema⁴².

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Obter e caracterizar filmes de poli(ácido láctico) com dibutil fumarato ou dibutil maleato como plastificante, por processo de extrusão, comparando o efeito plastificante de cada éster no filme.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

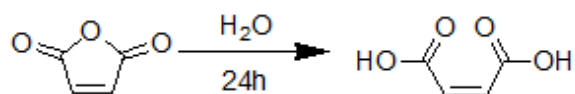
- Sintetizar e caracterizar o dibutil fumarato e dibutil maleato;
- Inserir dibutil fumarato e dibutil maleato na matriz polimérica de PLA por extrusão;
- Preparar filmes por termoprensagem;
- Avaliar o efeito das diferentes porcentagens dos plastificantes nos filmes de PLA;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos filmes;
- Avaliar as propriedades térmicas dos filmes;
- Determinar a influência do plastificante na temperatura de transição vítrea e cristalinidade dos materiais preparados.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DO ÁCIDO MALEICO

O anidrido maleico P.S. adquirido da VETEC, através da reação de hidrólise converteu-se em ácido maleico, figura 4.

Figura 4. Esquema de síntese do ácido maleico.

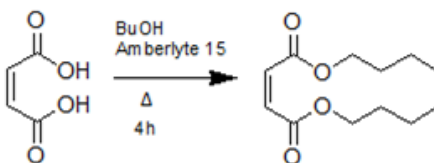


Para a reação de hidrólise, dissolveu-se o anidrido maleico em água, sob agitação a 80 °C. Após a etapa de solubilização, a solução permaneceu a temperatura ambiente sob agitação por 24 h. Em seguida, liofilizou-se a amostra, por meio de um liofilizador da marca Edwards modelo Micro Modulyo.

4.2 SÍNTESE DO DIBUTIL MALEATO

O dibutil maleato foi sintetizado de acordo com a metodologia descrita Yadav e Thathagar⁴⁴ com modificações, figura 5.

Figura 5. Esquema de síntese do dibutil maleato.

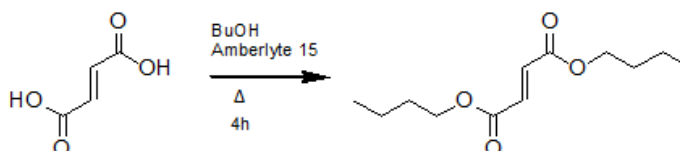


Butanol anidro (99,8%) da marca Aldrich, catalisador Amberlite 15 (forma protonada) fornecido pela Fluka Analytical e ácido maleico (obtido de acordo com item 4.1) foram refluxados à temperatura de ebulição do butanol (aproximadamente 117,6 °C) sob agitação por quatro horas. Na etapa de purificação, após centrifugação do sistema, o catalisador foi retirado. Em seguida, o sistema foi rota evaporado; adicionou-se éter etílico e carbonato de sódio, para neutralizar o ácido que não reagiu e uma extração líquido-líquido com água garantiu o isolamento do composto. Uma segunda rota evaporação resultou no dibutil maleato puro.

4.3 SÍNTESE DO DIBUTIL FUMARATO

A síntese do dibutil fumarato seguiu o mesmo procedimento utilizado para o dibutil maleato, por meio da metodologia adaptada de Yadav e Thathagar⁴⁴, figura 6.

Figura 6. Esquema de síntese do dibutil fumarato.



Butanol anidro (99,8%) da marca Aldrich, Amberlite 15 (forma protonada) fornecida pela Fluka Analytical e ácido fumárico da Aldrich foram adicionados em um sistema de refluxo à temperatura de ebulição do butanol (aproximadamente 117,6 °C) sob agitação por quatro horas. Na etapa de purificação, após centrifugação do sistema, o catalisador foi retirado. Logo, rota evaporou-se o sistema; adicionou-se éter etílico e carbonato de sódio, para neutralizar o ácido que não reagiu e uma extração líquido-líquido com água garantiu a separação do composto. Uma segunda rota evaporação resultou no dibutil fumarato puro.

4.4 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Os produtos de síntese, dibutil maleato e dibutil fumarato foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Para isso, utilizou-se o espectrofotômetro de infravermelho da marca Shimadzu modelo IR-Prestige 21. Assim, uma alíquota do material foi espalhada entre as lâminas de silício e analisada na região de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, utilizando-se uma resolução de 1.0.

4.5 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON

Os produtos de síntese, dibutil maleato e dibutil fumarato também foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton. As

análises de ^1H -NMR foram realizadas na central de análise do Departamento de Química da UFSC, utilizando o Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear NMR AS 400MHz (VARIAN). As amostras foram diluídas em clorofórmio deuterado da marca Aldrich e em seguida analisados pelo espectrômetro de ^1H -RMN.

4.6 PREPARO DOS FILMES DE PLA

Para o preparo dos filmes de PLA/plastificante, foi utilizado PLA Ingeo 3251-D (Nature Works), fornecido pela Cargill SA[®], com baixo teor de isômero D, conforme o esquema a seguir.

Os pellets de PLA foram triturados em um moinho MA048 (Marconi). O material triturado foi então misturado com quantidade determinada de dibutil maleato e dibutil fumarato, conforme a tabela 2 e 3, e a mistura adicionada em uma extrusora de parafuso único com duas zonas de aquecimento (CSI-MAX mixing extruder), a 160 °C uma velocidade de rotor de 60 rpm. Em seguida, o material foi resfriado a temperatura ambiente. Para o preparo dos filmes pesou-se aproximadamente 5g de amostra, seguida da termoprensagem, por meio de uma prensa hidráulica P15 ST (BOVENAU) com sistema de aquecimento acoplado, a uma temperatura de 170 °C e pressão de 3 toneladas-força.

Tabela 2. Porcentagens em massa dos componentes dos filmes de dibutil fumarato.

	% massa PLA	% massa DBF
PLAext	100,0	-
PLA/DBF10	89,7	10,3
PLA/DBF14	85,7	14,3
PLA/DBF18	81,9	18,1

Tabela 3. Porcentagens em massa dos componentes dos filmes de dibutil maleato.

	% massa PLA	% massa DBM
PLAext	100,0	-
PLA/DBM10	89,7	10,3
PLA/DBM14	85,7	14,3
PLA/DBM18	81,9	18,1

4.7 TEOR DE PLASTIFICANTE NA MATRIZ POLIMÉRICA

A determinação da quantidade de plastificante que permaneceu no PLA após os processos térmicos de extrusão e termoprensagem ocorreu por método gravimétrico. Pesou-se aproximadamente 2g de filme, que foi disposto em uma superfície inerte (kepton) e aquecido a 200 °C por 1 h para evaporação do plastificante. Após o intervalo de tempo, o filme foi pesado e determinada a quantidade de plastificante na matriz. Ainda, fez-se um branco considerando o aquecimento da amostra PLA_{ext} para determinar a perda de massa apenas do polímero.

4.8 ANÁLISE DE PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS

4.8.1 Análise Dinâmico Mecânica

Analizou-se a influência do dibutil maleato na temperatura de transição vítrea (T_g) do filme PLA por meio de um analisador dinâmico mecânico (DMA Q800, TA Instruments) equipado com garra de um ponto fixo e um ponto móvel. As amostras foram cortadas com largura de 5,3 mm, comprimento entre 10 e 20 mm e espessura da ordem de 0,20 mm. Previamente à análise, os corpos de prova foram condicionados à umidade relativa de 58 ± 5 % (solução saturada de brometo de sódio) a 23 ± 2 °C por, no mínimo, 40 h antes da realização dos ensaios. Para a análise utilizou-se uma rampa de aquecimento de 1 °C.m⁻¹, até 120 °C, com uma frequência de 1 Hz. A determinação da T_g ocorreu a partir do *onset* do módulo de armazenamento, segundo a norma ASTM-D7028⁴⁵.

4.8.2 Calorimetria Diferencial de Varredura

Para o ensaio de calorimetria usou-se um calorímetro diferencial de varredura (DSC) da marca Shimadzu, modelo DSC-50. O ensaio consistiu no aquecimento a uma taxa de 5 °C min⁻¹ de -50 °C até 200 °C sob atmosfera inerte de nitrogênio a uma taxa de 50 mL min⁻¹.

Para determinação do grau cristalinidade das amostras, utilizou-se a equação (1), onde ΔH_m é a variação da entalpia de fusão da amostra, ΔH_c é a variação

entalpia de cristalização, ΔH_m° é a variação de entalpia de fusão do PLA 100% cristalino, segundo a literatura igual a 93 J.g^{-1} ¹³ e w_{PLA} é a fração mássica de PLA na amostra.

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \sum \Delta H_c}{\Delta H_m^\circ \cdot w_{PLA}} \quad \text{Equação (1)}$$

Para análise do efeito da história térmica nas propriedades térmicas do filme, fez-se uma segunda corrida, de maneira a evitar a interferência do pré-tratamento térmico a qual o filme foi submetido. Para o ensaio de segunda corrida térmica, a amostra foi submetida ao primeiro ciclo de aquecimento, resfriamento rápido com nitrogênio líquido e em seguida, sujeita a uma segunda corrida térmica, com os mesmos parâmetros da primeira corrida térmica.

4.9 PROPRIEDADES MECÂNICAS

No ensaio de tensão versus deformação utilizou-se uma máquina de ensaio mecânico (DL 500BF, EMIC, Instruqual) de acordo com as propriedades de tração dos plásticos (ASTM-D638⁴⁶). Retiraram-se amostras do filme prensado com dimensões de $12,5 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$. Em seguida estas foram condicionadas em umidade relativa de 55% (referente a solução saturada de nitrito de sódio) e temperatura de 23°C durante uma semana. Para o ensaio, a amostra em tiras foi presa entre duas garras (com distância inicial de 50 mm). Os ensaios foram realizados a 25°C com taxa de distensão de 50 mm min^{-1} até ponto de ruptura. O módulo de elasticidade, a resistência à tração e o alongamento na ruptura foram calculados a partir das curvas tensão-deformação de no mínimo cinco amostras de cada filme. A análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey foram aplicadas nos dados para comparação das médias ao nível de significância de 95 %.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE SÍNTESE

5.1.1 Dibutil fumarato

A esterificação do ácido fumárico com o butanol garantiu a síntese do dibutil fumarato. O produto de reação obtido foi um composto oleoso, de odor característico de éster.

Para caracterização do produto, obtiveram-se os espectros de $^1\text{H-NMR}$ e FTIR apresentados nas figuras 7 e 9. A partir destes dados pode-se concluir que o procedimento de síntese e purificação do DBF foi eficiente, uma vez que o espectro evidenciou a presença do composto sem a detecção de impurezas. O tripleto em 0.95 ppm característico do grupo $-\text{CH}_3$, o sexteto em 1.41 ppm do grupo $-\text{CH}_2$, o quinteto em 1.67 ppm também do grupo $-\text{CH}_2$, o tripleto em 4.21 ppm do grupo $-\text{OCH}_2$ e o singleto em 6.85 ppm do $=\text{CH}$ observados na figura 7 estão assinalados com relação à estrutura química. A figura 8 apresenta uma aproximação dos picos destacados na figura 7, assinalando os valores das integrais obtidos.

Figura 7. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ para dibutil fumarato.

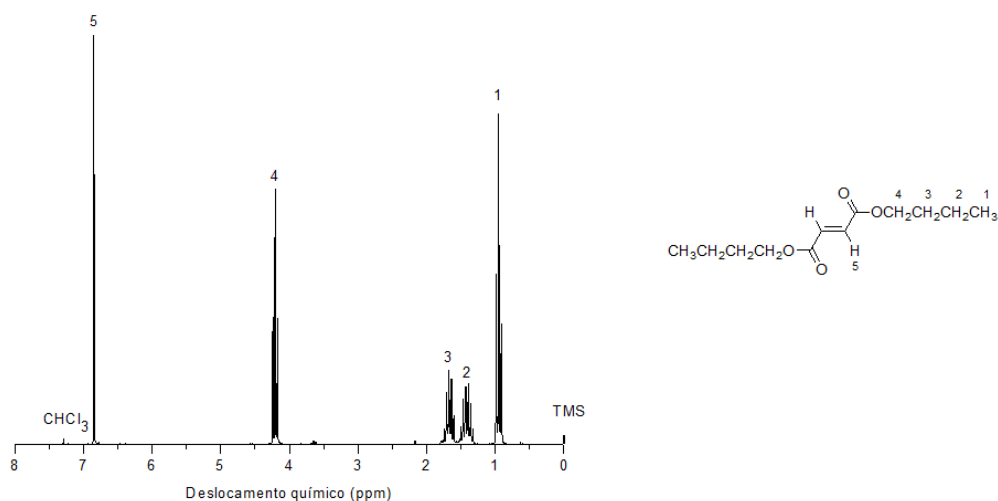
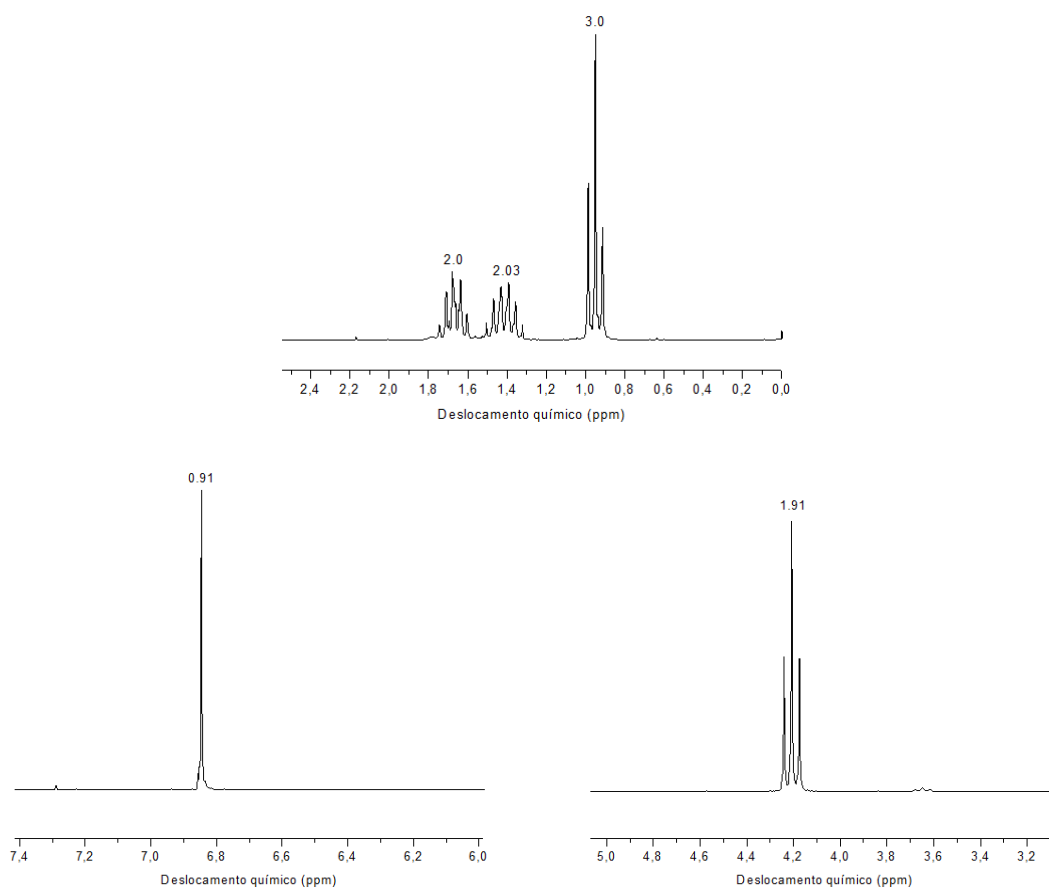
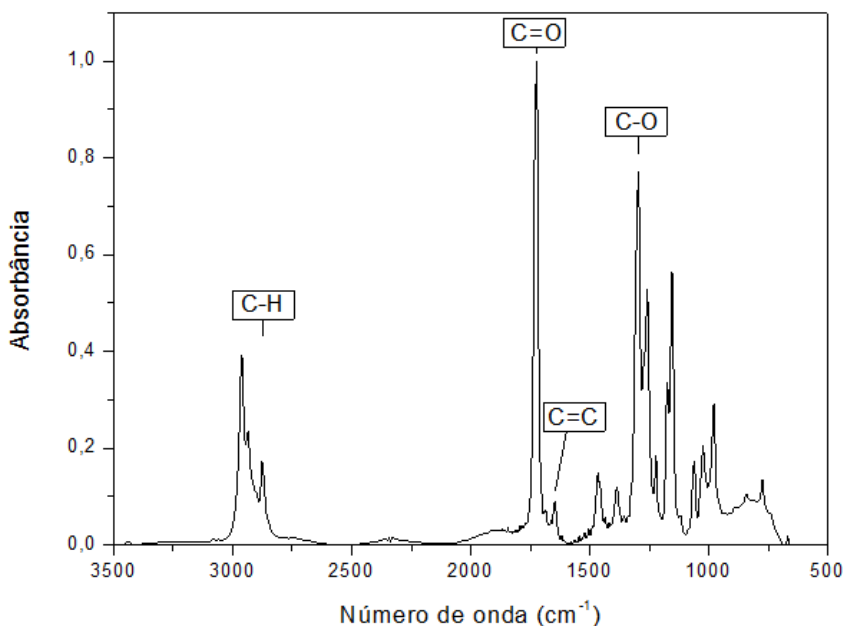


Figura 8. Ampliação do espectro de ^1H -NMR para dibutil fumarato.



Para análise por espectroscopia de infravermelho, uma alíquota do óleo obtido foi espalhado pelas laminas de silício e analisado na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . O espectro de absorção obtido é apresentado na figura 9.

Figura 9. Espectro de infravermelho para dibutil fumarato.



As intensas bandas de absorção de estiramento C=O em 1725 cm^{-1} e C-O em 1295 cm^{-1} , assim como a ausência de banda absorção O-H indicam a presença de um éster. A banda do estiramento C=O está numa região característica de carbonilas α -insaturados, de $1730\text{--}1715\text{ cm}^{-1}$ ⁴⁷. As bandas em 2960 cm^{-1} e 2875 cm^{-1} são indicativos dos estiramentos C-H antissimétrico e simétrico do metil; enquanto que a banda em 2935 cm^{-1} indica um estiramento assimétrico da ligação C-H do metileno. A banda fraca em 1647 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C=C, com baixa intensidade de banda devido à simetria na molécula.

5.1.2 Dibutil maleato

A etapa de síntese iniciou com a hidrólise do anidrido maleico, obtendo-se o ácido maleico, sólido de cor branca, seguido da reação de esterificação com o butanol. O produto de reação também foi um composto oleoso, de odor característico de éster.

O espectro de $^1\text{H-NMR}$ obtido para o produto da síntese do DBM, citado no item 4.2, é apresentado na Figura 10. A partir dos dados de NMR e FTIR pode-se concluir que o procedimento de síntese e purificação do DBM foi eficiente, uma vez que o espectro evidenciou a presença do composto sem a detecção de impurezas.

No NMR os picos observados em 0.94 ppm (t), 1.40 ppm (sex), 1.65 ppm (quin), 4.19 ppm (t) e 6.23 ppm (s) estão assinalados com relação à estrutura química, na Figura 10. A figura 11 apresenta uma ampliação do espectro, destacando os valores das integrais obtidos.

Figura 10. Espectro de ^1H -NMR para dibutil maleato.

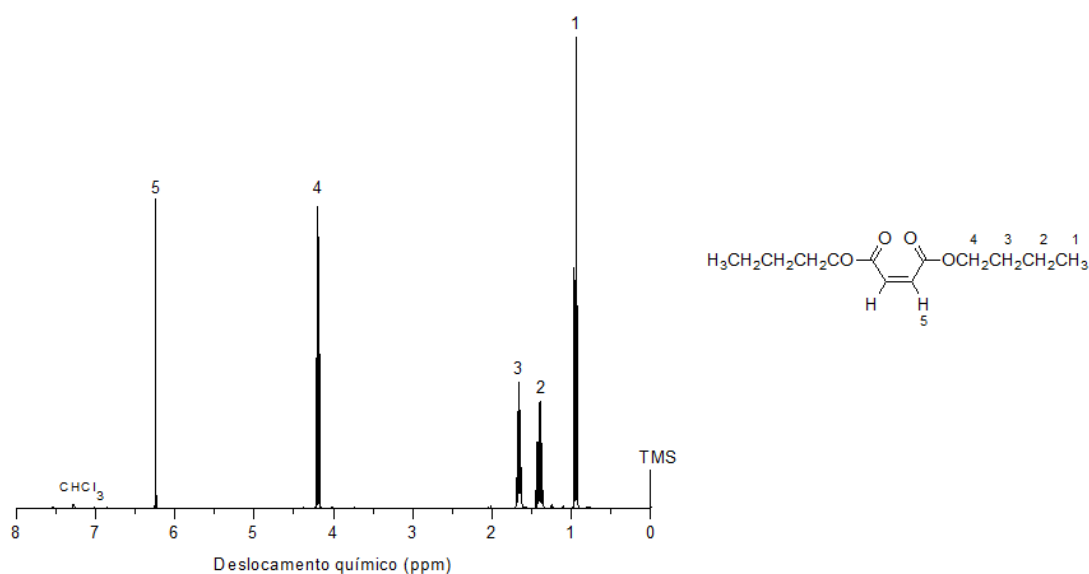
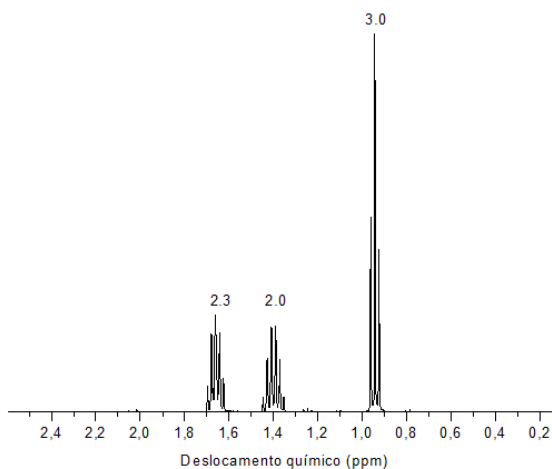
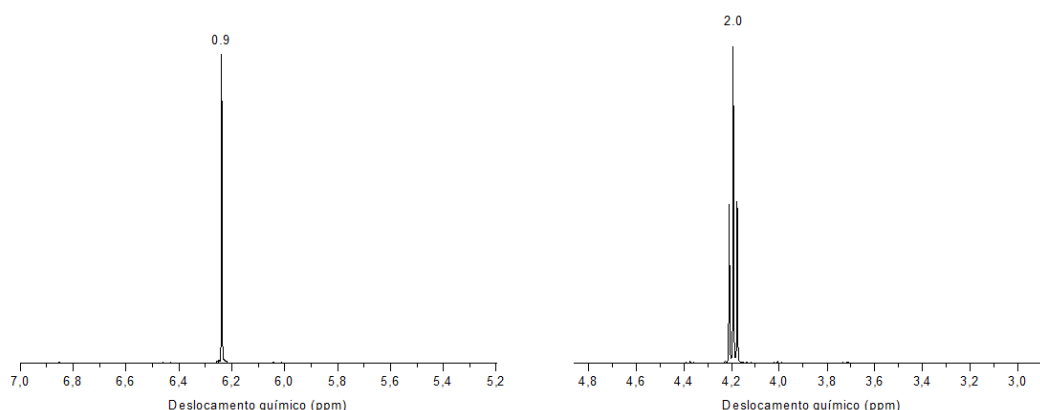


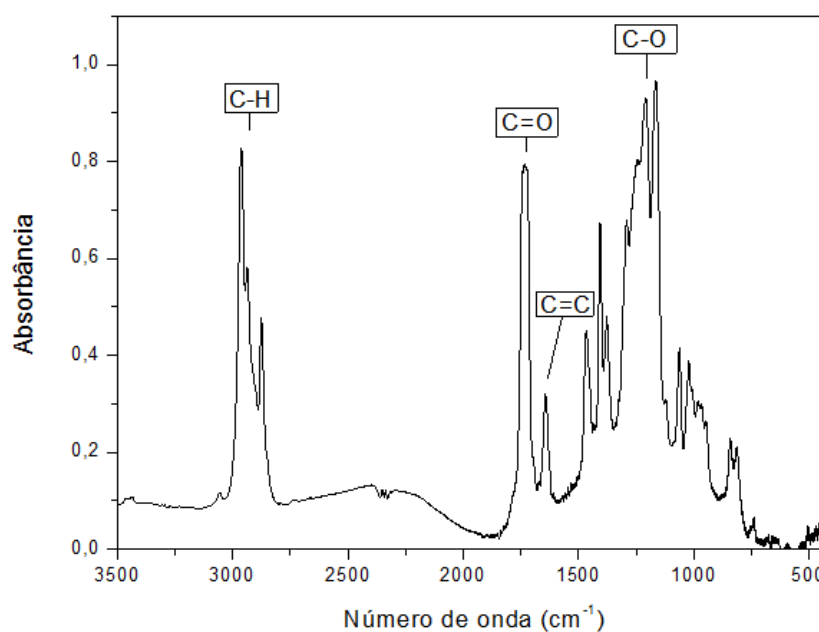
Figura 11. Aproximação para espectro de ^1H -NMR para dibutil maleato contendo valor para integrais.





Outra análise de relevante importância na caracterização deste produto foi a espectroscopia de infravermelho, figura 12.

Figura 12. Espectro de infravermelho para dibutil maleato.



As bandas intensas de estiramento C=O em 1730 cm^{-1} e as múltiplas bandas C-C(=O)-O entre $1300\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ assim como a ausência de banda O-H indicam a presença de um éster. Ainda, a banda do estiramento C=O ocorreu numa região característica de carbonilas α -insaturados, de $1730\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ ⁴⁷. A banda em 1644 cm^{-1} é indicativo do estiramento do grupo C=C. Esperar-se-ia para a banda de estiramento C=C uma absorção menos intensa devido à simetria da molécula. Entretanto, a intensidade observada pode ser explicada pela presença da

conjugação da ligação dupla com a carbonila, já que a ressonância da ligação gera uma ligação C=C mais polar que a esperada para compostos não conjugados. A banda para C=C é ainda maior que a observada no composto trans; isto porque o isômero cis apresenta menor simetria quando comparado ao trans. As bandas em 2962 cm^{-1} e 2875 cm^{-1} são indicativos dos estiramentos C-H antissimétrico e simétrico do metil; enquanto que a banda em 2935 cm^{-1} indica um estiramento assimétrico da ligação C-H do metileno.

5.2 TEOR DE PLASTIFICANTE NO PLA

Estimou-se a quantidade de plastificante que permaneceu no polímero após os processos térmicos de extrusão e termoprensagem por método gravimétrico, conforme descrito na metodologia.

Os resultados da análise gravimétrica dos filmes de PLA plastificados com dibutil fumarato e dibutil maleato são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Porcentagem em massa inicial de plastificante adicionada e da massa determinada por gravimetria.

Amostra	% em massa inicial	% em massa final
PLA/DBM10	10,3	7,4
PLA/DBM14	14,3	12,1
PLA/DBM18	18,1	8,8
PLA/DBF10	10,3	7,2
PLA/DBF14	14,3	11,9
PLA/DBF18	18,1	8,6

Na tabela 4, a porcentagem em massa inicial indica a quantidade de plastificante inicialmente misturada com o polímero antes dos processos térmicos enquanto que a porcentagem em massa final indica a quantidade determinada por gravimetria. Assim, pode-se observar que houve uma redução de até aproximadamente 50% da porcentagem em massa inicial de plastificante. Em relação à quantidade de plastificante inicialmente adicionada, o filme de PLA/DBF10 teve uma perda de 29,9% da quantidade inicial de plastificante adicionada enquanto que o PLA/DBM10 teve uma perda de 28,6%. Já, os filmes PLA/DBF14 e PLA/DBM14 tiveram uma perda de 16,9% e 15,3%, respectivamente, em relação a

quantidade de plastificante adicionada inicialmente. Por fim, os filmes PLA/DBF18 e PLA/DBM18 tiveram uma redução significativa de 52,6% e 51,5% da quantidade inicial. A última amostra foge ao comportamento observado, já que os dados mostram uma perda de plastificante maior que nas amostras PLA/DBX10 e PLA/DBX14. Sugere-se que parte do plastificante que foi adicionado não se desprende na hora do experimento, em virtude de possível ligação química na cadeia do polímero, podendo ter ocorrido enxerto ou extensão de massa.

5.3 ANÁLISE DE PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS

5.4 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

As curvas de módulo de armazenamento obtidas na análise de rampa de temperatura no DMA estão representadas nas figuras 13 e 14. A partir da curva de módulo de armazenamento, conforme descrito na metodologia, determinou-se o parâmetro de transição vítrea para as amostras.

Figura 13. Curva de módulo de armazenamento por temperatura para dibutil fumarato.

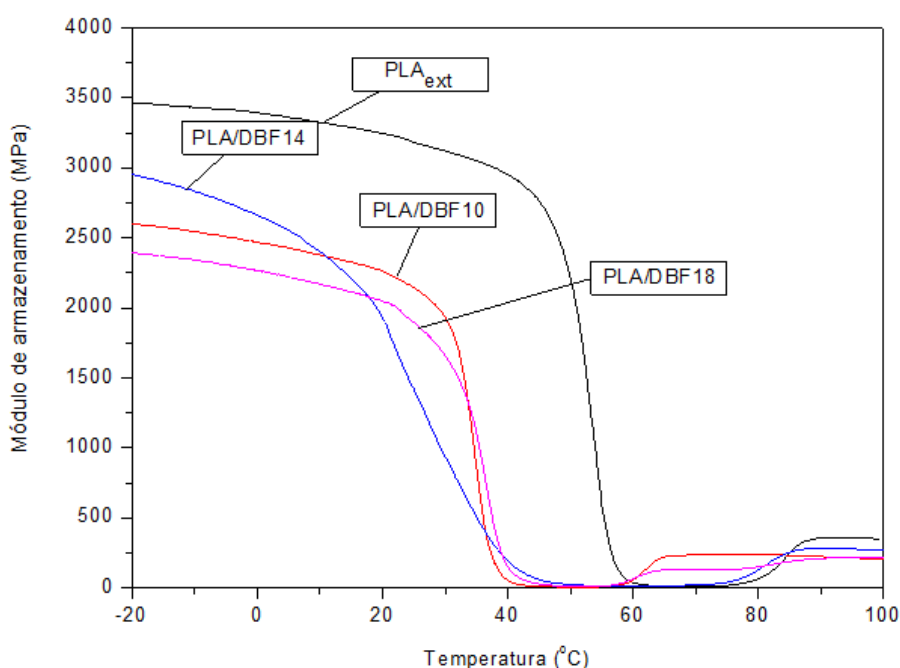


Figura 14. Curva de módulo de armazenamento por temperatura para dibutil maleato.

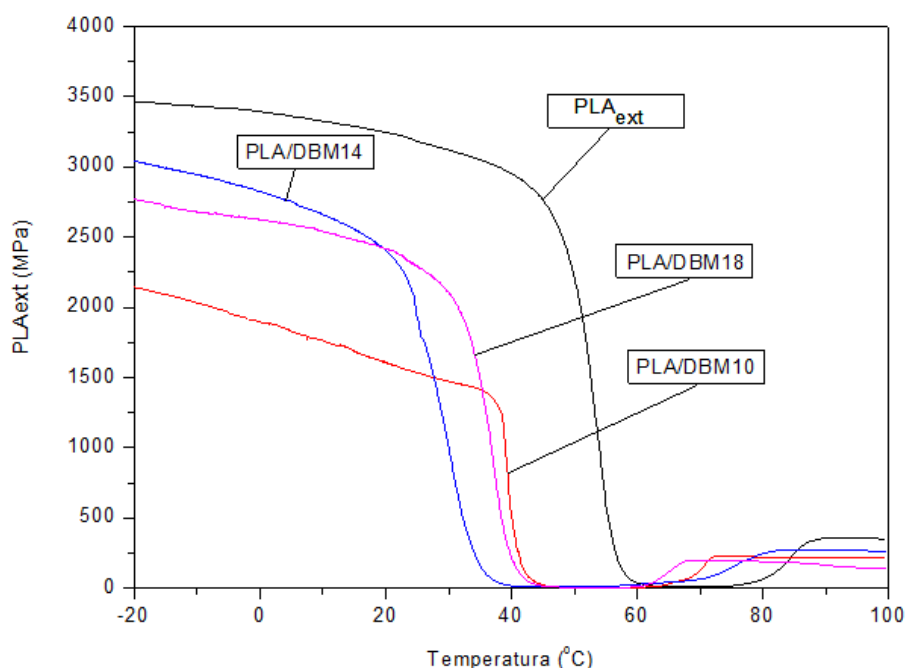


Tabela 5. Valores de temperatura de transição vítrea determinados por análise dinâmico-mecânica.

Amostra	T_g (°C)	% em massa final de DBX
PLA _{ext}	47	-
PLA/DBM10	38,5	7,4
PLA/DBF10	31,3	7,2
PLA/DBM14	22	12,1
PLA/DBF14	13	11,9
PLA/DBM18	31	8,8
PLA/DBF18	29,9	8,6

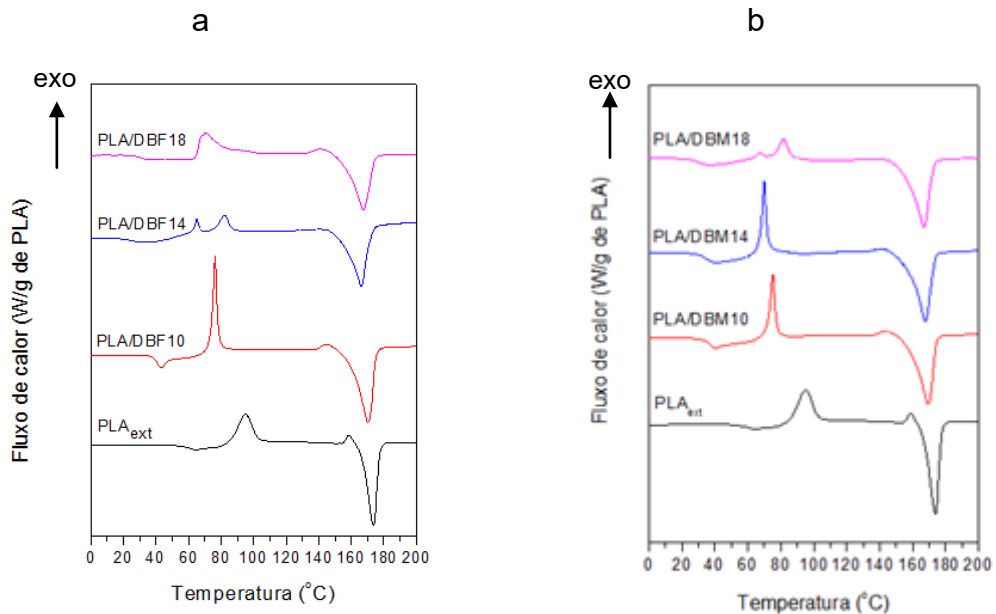
Conforme a tabela 5 tanto o dibutil fumarato quanto o dibutil maleato mostraram um decréscimo na T_g conforme aumentou a proporção de plastificante. A amostra PLA/DBM10, com 7,4% em massa de plastificante mostrou uma redução de 8,5 °C na T_g ; a amostra de PLA/DBM18 com 8,8% em massa de plastificante, mostrou uma redução de 16 °C enquanto que a amostra PLA/DBM14 com maior teor de plastificante, 12,1% em massa, apresentou uma redução significativa de 25 °C na T_g . Os filmes plastificados com dibutil fumarato tiveram uma redução ainda maior na T_g quando comparados ao dibutil maleato. Para a amostra PLA/DBF10

contendo 7,2% de plastificante, a T_g diminuiu 15,7 °C; aumentando o teor de plastificante para 8,6% na amostra PLA/DBF18, a T_g mostrou uma redução de 17,1 °C e para a amostra PLA/DBF14 com 11,9% de dibutil fumarato, obteve-se a menor temperatura de transição vítrea de 13 °C com uma redução de 34 °C. Desta maneira, o decréscimo da T_g com a adição crescente de plastificante teve o comportamento comentado na literatura; na qual a redução da temperatura de transição vítrea pode ser explicada pelo efeito plastificante do dibutil maleato/fumarato que induz a um aumento do volume livre entre as cadeias de PLA, aumentando a mobilidade molecular da estrutura polimérica, diminuindo a temperatura de transição vítrea. Observa-se também que a proporção de plastificante nos filmes de cada concentração são próximas entre si e assim, as diferenças observadas podem ser correlacionadas ao tipo de plastificante. Avaliando os parâmetros de solubilidade de Hansen, estes são próximos nos sistemas PLA/DBM e PLA/DBF, com o dibutil maleato tendo um parâmetro de 19,0 MPa^{1/2} ⁴², dibutil fumarato de 18,2 MPa^{1/2} ⁴² e o PLA, 20,5–21,1 MPa^{1/2} ⁴³. Assim, o efeito mais pronunciado na T_g para o dibutil fumarato (amostra PLA/DBF14) pode estar relacionada a um maior efeito plastificante para o dibutil fumarato devido a geometria da molécula, que se acomoda melhor entre as cadeias de PLA.

5.4.1 Análise de DSC

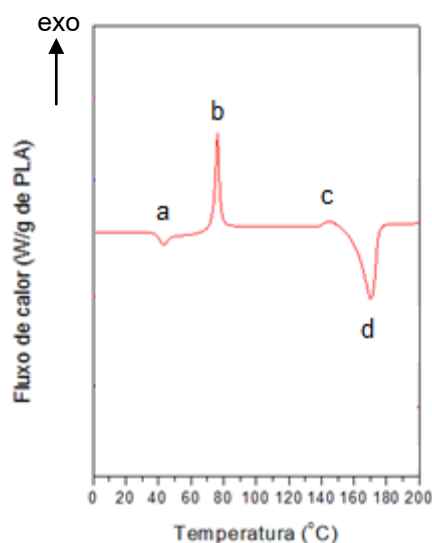
Os ensaios de calorimetria diferencial de varredura permitiram a análise das propriedades térmicas dos filmes de PLA com e sem adição de agente plastificante. Pode-se determinar a influência do plastificante, a diferentes concentrações, no que se refere aos parâmetros de temperatura de cristalização e fusão; variação de entalpias de cristalização e variação de entalpia de fusão; e grau de cristalinidade. As curvas de DSC obtidas para os filmes plastificados com DBF e DBM em diferentes concentrações são apresentadas nas figuras 15-a e 15-b respectivamente.

Figura 15. a) Curva de fluxo de calor em função de temperatura para aquecimento de amostras de: a) dibutil fumarato b) dibutil maleato.



Nas figuras 15-a e 15-b, podem-se observar quatro eventos térmicos, destacados na figura 16: a) transição vítrea na qual observa-se uma pequena mudança na linha de base, devido a maior capacidade calorífica do material após a transição; b) um pico exotérmico representando a cristalização; c) um pequeno pico exotérmico antes da fusão que está associado à uma cristalização pré-fusão, comumente reportado para o PLA⁴⁸; d) um pico endotérmico referente à fusão.

Figura 16. Curva de fluxo de calor em função de temperatura para aquecimento com destaque para as transições de fase observadas nos filmes.



Nas tabela 6 e 7, estão especificados os valores obtidos para cada evento térmico, além da porcentagem de cristalinidade. As siglas são acompanhadas dos seguintes significados: T_{c1} – primeira temperatura de cristalização; T_{c2} – segunda temperatura de cristalização; T_{cpf} – temperatura de cristalização pré-fusão; T_f – temperatura de fusão; X_c – porcentagem de cristalinidade.

Tabela 6. Propriedades térmicas do PLA plastificado com dibutil fumarato a diferentes concentrações.

Amostra	PLA/DBF				
	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_{cpf} (°C)	T_f (°C)	X_c (%)
PLA _{ext}	95	-	158	174	14
PLA/DBF10	76	-	144	170	27
PLA/DBF14	65	82	140	166	37
PLA/DBF18	63	84	-	166	28

Tabela 7. Propriedades térmicas do PLA plastificado com dibutil maleato a diferentes concentrações.

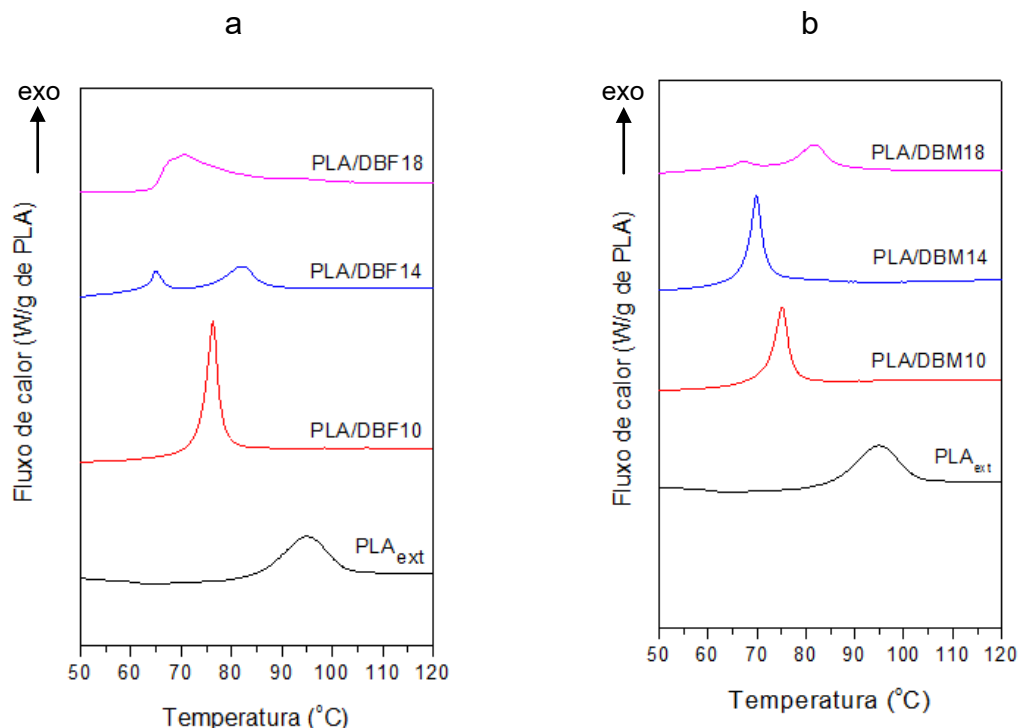
Amostra	PLA/DBM				
	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_{cpf} (°C)	T_f (°C)	X_c (%)
PLA _{ext}	95	-	158	174	14
PLA/DBM10	75	-	144	169	26
PLA/DBM14	70	-	141	168	24
PLA/DBM18	67	81	139	167	33

A determinação da T_g por DSC não se faz tão representativo devido à sensibilidade do método para esta análise. Entretanto, as curvas de DSC permitem avaliar o comportamento térmico da amostra durante esta transição. O pico endotérmico após a T_g nas amostras PLA_{ext}, PLA-DBF10, PLA-DBM10 e PLA-DBM14 é de relaxação entálpica e está associado com o envelhecimento físico que os polímeros podem sofrer quando possuem regiões amorfas em estado termodinâmico metaestável; resultante de um processo de resfriamento muito rápido a partir do estado fundido.⁴⁷ As mudanças termodinâmicas que ocorrem na estrutura do material acontecem quando este é armazenado em temperaturas logo abaixo da T_g .⁴⁹

5.4.1.1 Análise da temperatura de cristalização

As figuras 16-a e 16-b evidenciam o fenômeno de cristalização das amostras. O pico exotérmico referente à temperatura de cristalização se refere ao fenômeno de *cold cristalization*. A cristalização citada acontece em um segundo ciclo térmico na amostra. No primeiro ciclo, a amostra é fundida e resfriada resultando em filme com baixo grau de cristalinidade, esta etapa ocorrendo na preparação dos filmes. Nesta condição, um grande número de núcleos cristalinos se formarão na amostra; entretanto o crescimento dos cristais não é favorecido, principalmente quando após o primeiro ciclo térmico, o resfriamento ocorre abaixo da temperatura de transição vítrea, que reduz a mobilidade macromolecular⁵⁰. Quando o polímero assim resfriado é aquecido, os núcleos cristalinos crescem a uma taxa elevada, em um processo de recristalização rápida que o ocorre em temperatura inferior à fusão do polímero⁵⁰.

Figura 17. a) Curva de fluxo de calor em função de temperatura para aquecimento evidenciando a cristalização para amostra de: a) dibutil fumarato; b) dibutil maleato.



Na obtenção dos filmes, as amostras PLA/DBX foram fundidas no processo de extrusão e no processo de termoprensagem e resfriadas a temperatura ambiente, assim o pico de cristalização nas curvas é de *cold crystallization*. O pico torna-se mais estreito com a adição de plastificante e desloca-se para temperaturas menores em relação ao PLA_{ext} tanto com o dibutil fumarato quanto com o dibutil maleato.

O aumento da proporção de dibutil maleato de PLA/DBM10 para PLA/DBM 14 desloca o pico, passando de 95°C para 75°C e logo 70°C, como seria esperado. Isto porque com aumento no teor de plastificante aumenta mais a mobilidade molecular, que conduz a um maior grau de liberdade das macromoléculas e isso as torna passíveis de assumir um maior número de microestados conformacionais a partir de uma flutuação de temperatura, permitindo a cristalização a menores temperaturas. O mesmo efeito já foi reportado por Kamthai e Magaraphan que estudaram o efeito da adição de Polysorb ®ID 37 como plastificante em compósitos de PLA com carboximetil celulose. No trabalho, foi relatada a redução nos valores de T_g , T_c e T_f com a adição de plastificante, além do pequeno aumento na porcentagem de cristalinidade; sugerindo, conforme os autores, que o aumento da mobilidade da

cadeia a menores temperaturas facilitou a interação intermolecular permitindo a cristalização⁵¹.

Quando a proporção de dibutil maleato passa de PLA/DBM14 a PLA/DBM18 há o aparecimento de um segundo pico exotérmico, com uma das temperaturas de cristalização a aproximadamente 67 °C e a outra a 81 °C. As duas T_c registradas são indicio de cristalização de duas populações de cristais. Uma das populações de cristais pode estar associada à presença de fragmentos de cristais ou segmentos de cadeia com uma memória cristalina residual, que em princípio são os melhores agentes nucleantes⁵². A presença de apenas um pico de fusão na mesma amostra sugere que embora os dois eventos de cristalização ocorram separadamente, a estrutura cristalina é a mesma nos dois casos. Assim, a presença dos dois picos de cristalização pode estar associada a mecanismos de cristalização distintos que levam à mesma estrutura. Observa-se então a formação de cristais de primeira e segunda geração, por meio de duas nucleações diferentes.

As amostras com dibutil fumarato mostram também uma redução na temperatura de *cold crystallization* em relação ao PLA_{ext}. A transição no PLA_{ext} acontecia a 95 °C e passa a ocorrer a 76 °C em PLA/DBF10, 65 °C e 82 °C em PLA/DBF14. Ainda, os picos referentes a amostra PLA/DBF18 aparecem em 63 °C e 84 °C. Na figura 16-a e 16-b os dois picos de cristalização referentes as amostras PLA/DBF14 e PLA/DBF18 estão evidenciados. A amostra de PLA/DBF14 tem dois picos de cristalização enquanto a amostra PLA/DBF18 tem um pico procedido de um pequeno ombro, relacionado as cristalizações de duas populações de cristais.

5.4.1.2 Efeito da história térmica no polímero

As amostras de PLA com plastificante a um teor de 18,1% foram submetidas a uma segunda corrida térmica de maneira a analisar o comportamento da amostra quando excluída a história térmica da mesma. Os resultados da análise estão expressos nas figuras 17-a e 17-b.

Figura 18. Primeira e segunda corrida térmica para amostra: a) PLA/DBF18 b) PLA/DBM18.

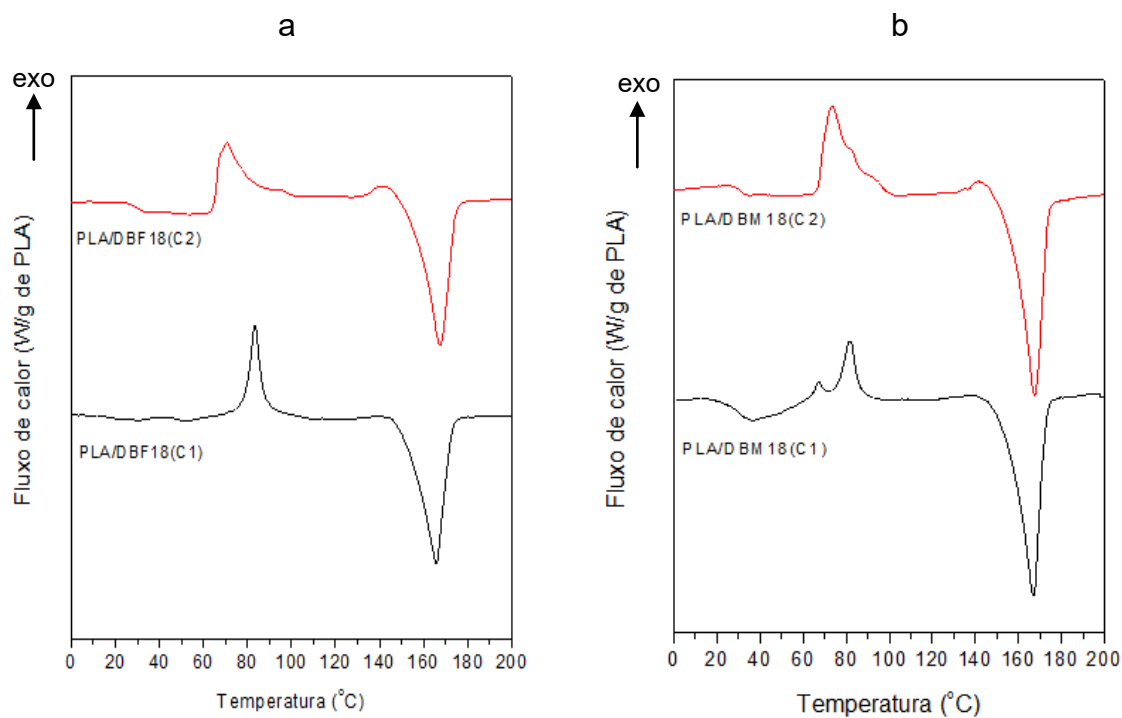


Tabela 8. Propriedades térmicas do PLA plastificado com dibutil fumarato na primeira e segunda corridas térmicas.

PLA/DBF				
Corrida térmica	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{cpf} (°C)	T _f (°C)
1	63	83	-	167
2	72	93	141	168

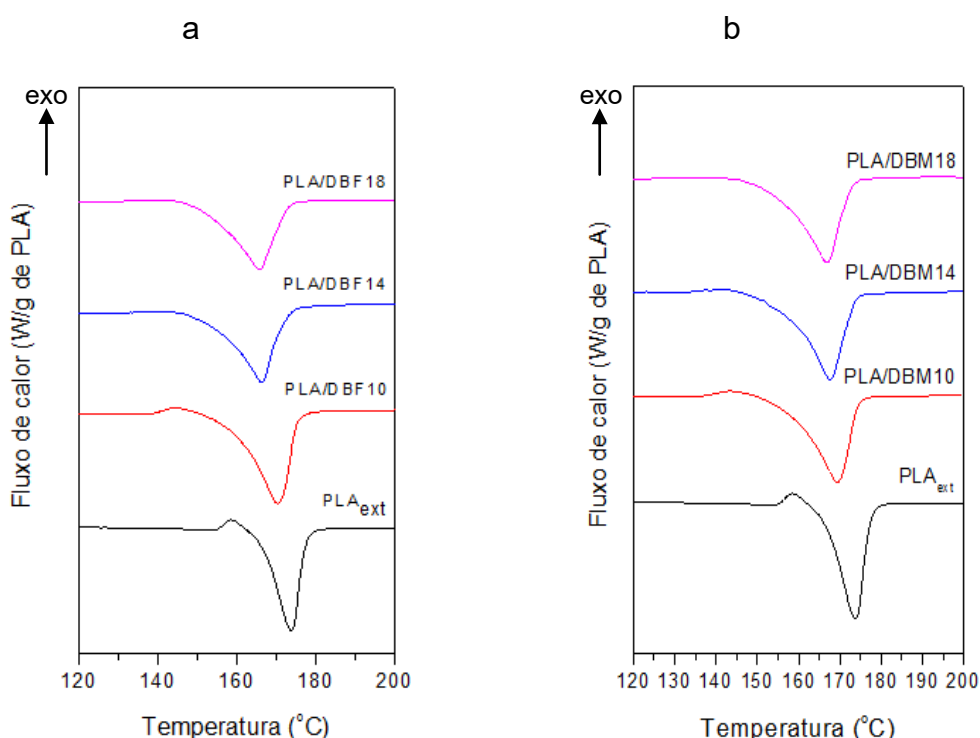
Tabela 9. Propriedades térmicas do PLA plastificado com dibutil maleato na primeira e segunda corridas térmicas.

PLA/DBM				
Corrida térmica	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{cpf} (°C)	T _f (°C)
1	81	139	167	167
2	73	82	142	168

A figura 17-b mostra a curva de DSC de primeira e segunda corrida térmica da amostra de PLA/DBM18. As curvas tem comportamento diferente, com uma mudança no formato e posição dos picos de cristalização, conforme os dados das tabelas 8 e 9 podem confirmar. Considerando que tanto a primeira quanto a segunda corridas térmicas foram realizadas na mesma amostra isto indica a presença de duas populações de cristais. O pré-tratamento térmico favoreceu uma das populações e ao eliminar-se a história térmica da amostra, a outra população foi favorecida. Isto porque o mecanismo de cristalização é diferente quando a matriz apresenta certo grau de cristalinidade em relação ao mecanismo de cristalização quando a matriz é essencialmente amorfa, já que a história térmica é destruída após a primeira corrida.

5.4.1.3 Análise da temperatura de fusão

Figura 19. Curva de fluxo de calor em função de temperatura evidenciando a fusão para amostra: a) de dibutil fumarato; b) dibutil maleato.



Dois eventos térmicos ficam evidenciados nas figuras 18-a e 18-b: o pico da cristalização pré-fusão e o pico referente a fusão. O fenômeno de cristalização pré-fusão, na qual há uma organização das cadeias previamente à fusão, é claro para a amostra de PLA_{ext}. Este pico diminui com a adição crescente de plastificante.

Inicialmente a amostra de PLA_{ext} apresenta uma temperatura de fusão de 174 °C que reduz com para as amostras PLA/DBF10 e PLA/DBF14 para valores de 170 °C, 166 °C; mantendo-se constante com a adição de 18,1%, 166 °C. Para o dibutil maleato, obteve-se um efeito semelhante, com valores de 169 °C, 168 °C e 167 °C para PLA/DBM10, PLA/DBM14 e PLA/DBM18 respectivamente. A influência do plastificante na temperatura de fusão pode ser explicada pelo efeito do plastificante que interfere no retículo cristalino, deslocando a temperatura de fusão para valores menores. O mesmo efeito já foi reportado por outros autores⁴⁹. O efeito é um exemplo de propriedade coligativa no qual há o abaixamento da temperatura de fusão do solvente com a adição do soluto.

A partir das entalpias de fusão e cristalização, conforme descrito na metodologia, calculou-se o grau de cristalinidade das amostras. Conforme as tabelas 6 e 7 é perceptível que as amostras contendo plastificante tem mais porcentagem cristalina que a amostra PLA_{ext}. Uma maior cristalização do PLA por meio da plastificação também foi relatado por outros autores^{48,53,54}. Este comportamento pode ainda ser explicado pelo aumento da mobilidade molecular que aumenta a taxa de cristalização, permitindo um maior grau de cristalização do PLA durante o resfriamento após a preparação do filme⁵¹.

5.5 ENSAIO MECÂNICO

Os ensaios de tensão-deformação permitiram a análise da resposta mecânica dos filmes quando submetidos à tração. A partir da análise foi possível avaliar o efeito da plastificação nos parâmetros de módulo de Young, tensão máxima e porcentagem de deformação. O parâmetro de módulo de Young está relacionado à rigidez dos polímeros, sendo mais rígido o polímero com maior módulo⁵⁵.

Os plastificantes reduzem o número relativo de interações polímero-polímero, e assim, diminuem a rigidez da estrutura tridimensional, permitindo maior deformação sem ruptura⁵⁵. Assim, o comportamento esperado é de redução nas propriedades de tensão máxima e rigidez e aumento na porcentagem de deformação com o aumento do teor de plastificante²⁹. No entanto, um excesso de plastificante pode diminuir o alongamento na ruptura²⁹.

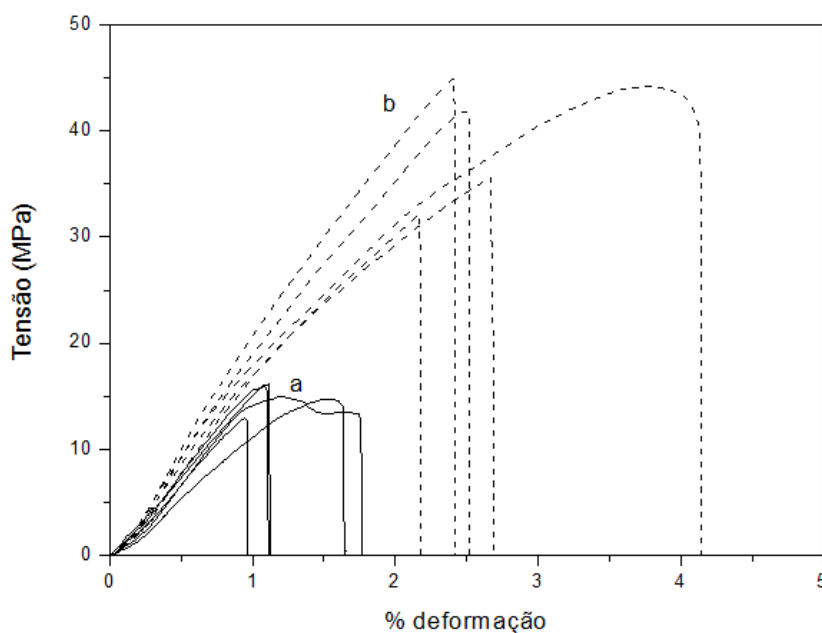
Tabela 10. Análises de Tuckey para o filme plastificado com dibutil maleato.

Amostra	Análises mecânicas	
	Média	
	Módulo de Young (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PLA	1672 ± 175^b	$1.3 \pm 0,4^a$
PLA/DBM10	2245 ± 75^a	$2.8 \pm 0,8^a$
PLA/DBM14	584 ± 43^c	111 ± 15^c
PLA/DBM18	442 ± 45^c	58 ± 30^b

Nota: Média \pm desvio padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Os dados obtidos nas análises de tensão vs. deformação, mostraram que a adição do DBF e DBM teve efeito considerável sobre o módulo de elasticidade. O teste de Tukey ($p < 0,05$), tabela 10, indicou uma diferença significativa entre PLA e as amostra PLA/DBM10, PLA/DBM14 e PLA/DBM18.

Figura 20. Curva de tensão em função de porcentagem de deformação para: a) PLA_{ext}; b) PLA/DBM10



A adição de 12,1% de DBM na amostra PLA/DBM14 resultou em um filme com módulo de Young cerca de 65% menor que do PLA_{ext} enquanto que a amostra PLA/DBM18 reduziu ainda mais o módulo, em aproximadamente 74% em relação a amostra PLA_{ext}. No entanto, a porcentagem de deformação do filme reduziu de

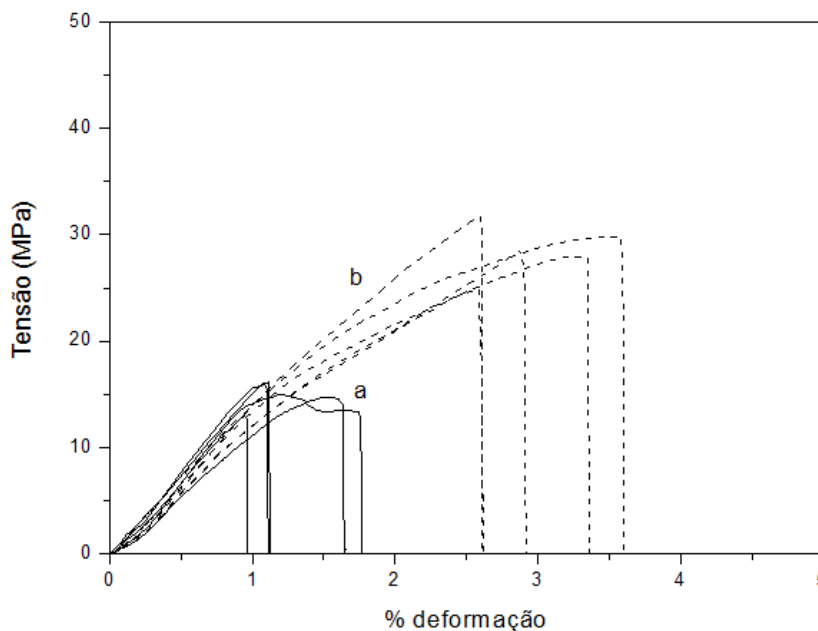
111%, na amostra PLA/DBM14, para 58% na amostra PLA/DBM18, em relação a amostra PLA_{ext}. A incorporação de 7,4% de DBM na amostra PLA/DBM10 resultou em um material mais resistente em relação ao PLA_{ext}; o módulo aumentou em aproximadamente 34%; a figura 19 mostra ainda que também houve um aumento na tensão máxima do filme.

Tabela 11. Análise de Tuckey para o filme plastificado com dibutil fumarato.

Amostra	Análises mecânicas	
	Média	
	Módulo de Young (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PLA	1672 ± 175 ^b	1.3 ± 0,4 ^a
PLA/DBF10	1533 ± 90 ^b	3.0 ± 0,5 ^a
PLA/DBF14	279 ± 148 ^a	210 ± 16 ^c
PLA/DBF18	192 ± 26 ^a	121 ± 17 ^b

Nota: Média ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Figura 21. Curva de tensão em função de porcentagem de deformação para a) PLA_{ext}; b) PLA/DBF10.



A tabela 11 destaca o comportamento para o dibutil fumarato. A incorporação de 7,2% de DBF no filme PLA/DBF10 não alterou significativamente o módulo de Young e a porcentagem de deformação na ruptura em relação ao PLA_{ext}. Na figura

20 pode-se perceber também que assim como no DBM, a tensão máxima para o filme plastificado aumentou em relação ao PLA_{ext}, que pode ser relacionado a um efeito antiplastificante.

A antiplastificação é citada por Wypych⁵⁵, na qual o autor descreve um estudo publicado por Anderson et. al. sobre os efeitos do óleo mineral como plastificante em poliestireno de baixa massa molar. No estudo uma concentração volumétrica de até 6% em poliestireno promove a diminuição da temperatura de transição vítrea e aumento do módulo de flexão. O autor afirma que abaixo dessa concentração, o plastificante está intimamente misturado com o polímero já que a concentração está dentro do limite de solubilidade. Isto porque próximo ao final das cadeias poliméricas existem espaços de volume livre que são primeiramente preenchidos, diminuindo o volume livre, antes de o plastificante ocupar espaço entre as cadeias. Assim, o efeito antiplastificante é descrito até a concentração de 6% em volume e após essa concentração, o módulo começa a decair novamente, com um efeito concorrente entre a característica plastificante e antiplastificante do óleo mineral. O módulo de flexão, citado no estudo, alcança novamente o valor inicial do polímero sem plastificante, após uma adição de aproximadamente 8,1% de plastificante em volume e a partir desse ponto, decai cada vez mais. Com base no estudo, foi possível classificar que o efeito mensurado nos filmes PLA-DBX10 situa-se na região concorrente de efeito plastificante e antiplastificante, que explicaria o aumento da tensão máxima e porcentagem de deformação⁵⁵.

O aumento na concentração a 11,9% de DBF em PLA/DBF14 diminui em cerca de 83% o módulo de Young e aumenta a porcentagem de deformação aproximadamente 162 vezes em relação ao PLA_{ext}. Os dados de análise dinâmico-mecânica mostraram uma T_g de 13,0 °C para este filme, muito mais baixa que para o filme PLA/DBM14 - com uma T_g de 22,0 °C. Assim a maior redução na T_g no PLA/DBF14 explica a maior plastificação do filme.

Ao passar para os filmes PLA/DBF18 e PLA-DMB18, conforme a análise quantitativa de plastificante mostrou, há uma redução na quantidade de dibutil éster disponível como plastificante. A diferença entre as concentrações determinadas para as amostras PLA/DBX10 e PLA/DBX18 é muito pequena; porém, os filmes tiveram um comportamento mecânico diferente. Assim, considerando a ocorrência da reação de enxerto ou aumento de massa molar a diferença está na matriz – há uma

alteração na natureza da matriz polimérica possivelmente por uma reação do plastificante com o polímero. A reação pode ser tanto uma funcionalização da cadeia ou do grupo terminal, como também o dibutil éster pode estar agindo como um extensor de cadeia, ligando um grupo terminal a outro. Uma análise mais detalhada será feita futuramente por ^1H -RMN e FTIR para avaliar o fenômeno.

As figuras 21 e 22 permitem a visualização do comportamento dos filmes quando submetidos ao ensaio de tensão-deformação.

Figura 22. Curva de tensão em função de porcentagem de deformação para a) PLA/DBF10; b) PLA/DBF14; c) PLA/DBF18.

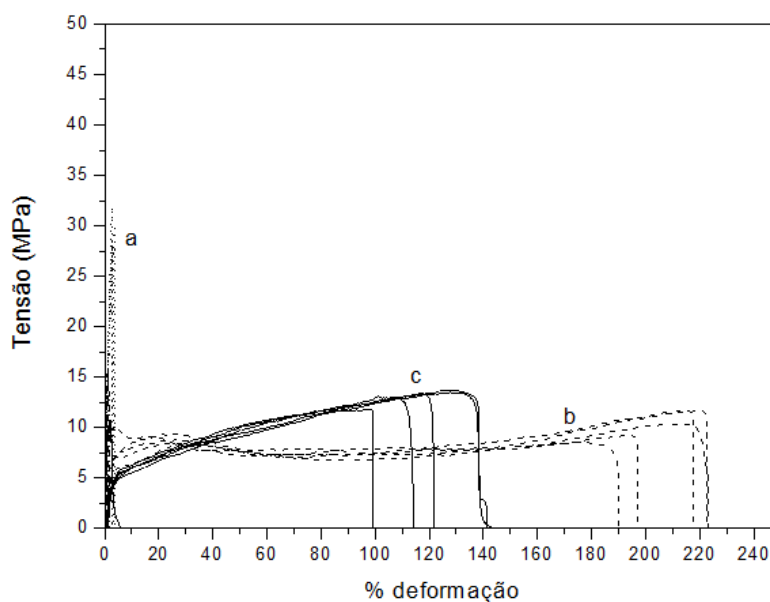
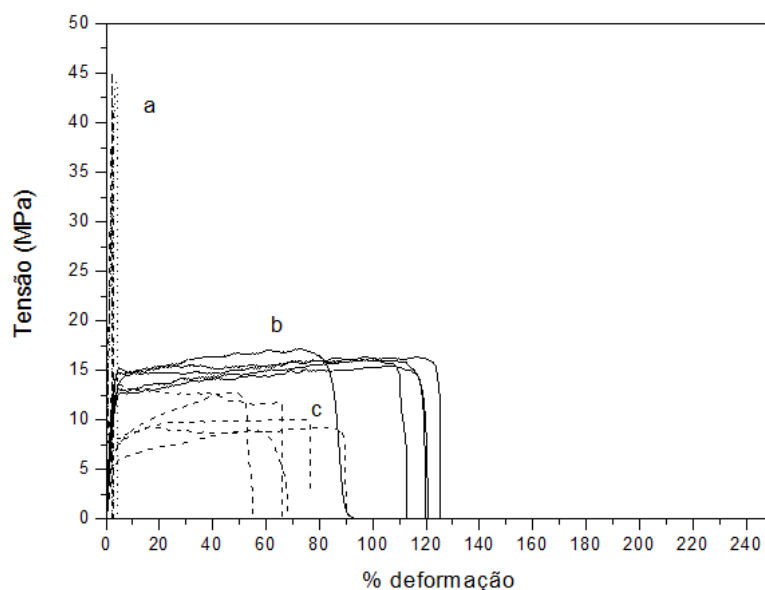


Figura 23. Curva de tensão em função de porcentagem de deformação para a) PLA/DBM10 b) PLA/DBM14; c) PLA/DBM18.



O comportamento mecânico do filme PLA/DBF18, figura 21 curva c mostra que além da redução do alongamento à ruptura, pode-se observar o aumento gradativo da tensão logo que inicia a deformação. O efeito está relacionado com a reologia do material. À medida que o filme se deforma as cadeias se orientam no sentido do escoamento e se observa um filme esbranquiçado durante a análise. A orientação das cadeias no sentido da tensão aplicada explica o aumento da tensão, pois traduz a resistência do material a deformar em face da orientação das cadeias no sentido da tensão.

As figuras 21 e 22 mostram que em questão do comportamento geral, as amostras de DBF e DBM tiveram um comportamento semelhante. Com PLA/DBX10, o filme reproduz as características do PLA_{ext}, tem comportamento de polímero frágil, sofrendo fratura enquanto se deforma elasticamente. As curvas para PLA_{ext} apresentam o mesmo comportamento de polímero frágil, entretanto a tensão máxima suportada pelos filmes PLA/DBX10 é maior. O aumento da concentração de plastificante para PLA/DBX14 leva a um comportamento esperado de polímero plástico. A curva possui duas regiões distintas, a região elástica, com um menor módulo de Young e tensão máxima, e o aparecimento de uma região de deformação plástica. Já os filmes PLA/DBX18 mostram um módulo de Young reduzido em relação as outras amostras e uma deformação maior em relação ao PLA_{ext}.

A tabela 12 permite identificar as diferenças entre os filmes plastificados com a mesma concentração inicial do dibutil éster.

Tabela 12. Análise de Tuckey para comparação entre o filme plastificado com dibutil fumarato e dibutil maleato.

Amostra	Análises mecânicas	
	Média \pm desvio	
	Módulo de Young (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PLA/DBF10	1533 \pm 90 ^b	3.0 \pm 0.5 ^a
PLA/DBM10	2245 \pm 75 ^a	2.8 \pm 0.8 ^a
PLA/DBF14	279 \pm 148 ^{e,d}	210 \pm 16 ^d
PLA/DBM14	584 \pm 43 ^c	111 \pm 15 ^b
PLA/DBF18	192 \pm 26 ^e	121 \pm 17 ^b
PLA/DBM18	442 \pm 25 ^{c,d}	58 \pm 30 ^c

Nota: Média \pm desvio padrão. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Em toda a faixa de concentrações, os filmes plastificados com DBF tiveram um valor significativamente menor para o módulo de Young. Ainda no filme PLA/DBF14, com 11,9% de dibutil fumarato incorporado como plastificante observou-se também uma maior deformação na ruptura para quando comparado ao filme PLA/DBM14, com 12,9% de dibutil maleato na matriz. Assim, há um maior efeito plastificante para o dibutil fumarato que pode ser atribuído à geometria da molécula, que se acomoda melhor entre as cadeias de PLA.

6 Conclusão

A síntese dos plastificantes dibutil fumarato e dibutil maleato foi efetiva, conforme os dados de $^1\text{H-NMR}$ e FTIR indicaram. Foram então preparados filmes de poli(ácido lático) plastificados com dibutil fumarato ou dibutil maleato por meio de extrusão e termoprensagem, adicionando-se ao PLA proporções crescentes de plastificante, com 10,3%, 14,3% e 18,1% em massa. Os dados de gravimetria revelaram, entretanto, que com os processos térmicos para preparação dos filmes houve uma perda de plastificante de aproximadamente 30%, 15% e 50%, respectivamente, da quantidade inicial adicionada. Entretanto, a perda excessiva de 50% da quantidade de plastificante inicial não se correlaciona bem com os valores de perda de massa dos filmes 14,3% e 10,3%; sugerindo uma reação de enxerto ou extensão de massa molar neste filme. Ainda, os dados de transição vítrea e propriedades mecânicas dos filmes PLA/DBX18 mostram um comportamento que pode estar relacionado com a modificação na matriz polimérica.

Nos ensaios mecânicos de tensão-deformação obteve-se a maior redução no módulo de Young nos filmes de PLA/DBX18; porém a T_g observada para estes filmes não foi a menor obtida. Os dados, sem considerar a hipótese de enxerto/extensão de massa molar, parecem contrastantes, já que a maior redução do módulo de Young indicaria uma maior plastificação que não é acompanhada pela maior redução na T_g como seria esperado. Entretanto, ao considerar-se a hipótese, tem-se uma menor quantidade de DBX disponível como plastificante, que explica o comportamento da transição vítrea, assim como do módulo de Young, já que o comportamento mecânico do filme está relacionado a uma matriz polimérica diferente.

Nos ensaios de DSC, pode-se observar a influência do teor de plastificante na temperatura de cristalização. O aumento da proporção de dibutil maleato do filme PLA/DBM14 em relação ao PLA/DBM10 deslocou o pico de cristalização, partindo do PLA tratado termicamente com temperatura de 95°C , para 75°C no filme PLA/DBM10 e logo 70°C no filme PLA/DBM14. O mesmo efeito ocorreu na temperatura de cristalização para os filmes com dibutil fumarato que passa a 76°C no filme PLA/DBF10 para 65°C e 82°C no filme PLA/DBF14. O aparecimento de um segundo pico exotérmico indica a formação de cristais de primeira e segunda geração, por meio de duas nucleações diferentes.

A análise dos dados de tensão-deformação também revelou dados interessantes, como o fenômeno da antiplastificação nos filmes PLA/DBX10 e uma deformação na ruptura significativa para os filmes no qual adicionou-se 14,3% em massa de plastificante. Os valores obtidos para a deformação na ruptura foram de aproximadamente 110% para PLA/DBM14 e 210% para PLA-DBF14.

REFERÊNCIAS

- ¹ABEYKOON, C. et al. Process efficiency in polymer extrusion: Correlation between the energy demand and melt thermal stability. **Applied Energy**, v. 135, p. 560–571, 2014.
- ²KUMAR, A. A.; KARTHICK, K.; ARUMUGAM, K. P. Properties of Biodegradable Polymers and Degradation for Sustainable Development. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 2, n. 3, p. 164–167, 2011.
- ³MULLER, R.-J.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W.-D. Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. **Journal of Biotechnology**, v. 86, p. 87–95, 2001.
- ⁴SUN, P.; ARMSTRONG, D. W. Ionic liquids in analytical chemistry. **Anal.Chim.Acta**, 661, 1-16, 2010.
- ⁵SAKAI, T. Screw extrusion technology - Past, present and future. **Polimery/Polymers**, v. 58, n. 11-12, p. 847–857, 2013.
- ⁶ASHTER, S. A. **Introduction to Bioplastics Engineering**. Chadds Ford: Plastics Design Library, 2016.
- ⁷MULLER, R.-J. Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing. In: STEINBÜCHEL, Alexander. **Biopolymers Online**. Weinheim: Wiley-vch, 2005. p. 365-374.
- ⁸TOKIWA, Y. et al. Biodegradability of plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 9, p. 3722–3742, 2009.
- ⁹CASTRO-AGUIRRE, E. et al. Poly(lactic acid)-Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 2016.
- ¹⁰HENTON, D. E. et al. Polylactic Acid Technology. In: MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri; DRZAL, Lawrence T.. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: Crc Press Llc, 2005. p. 527-577.
- ¹¹TAWAKKAL, I. S. M. A. et al. A review of poly(lactic acid)-based materials for antimicrobial packaging. **Journal of Food Science**, v. 79, n. 8, 2014.

¹²JAMSHIDIAN, M. et al. Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 5, p. 552–571, 2010.

¹³GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2002.

¹⁴MASUTANI, K.; KIMURA, Y. **Chapter 1 PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer**. Fsf: Rsc Polymer Chemistry Series, 2014.

¹⁵TAYYBA, G. et al. Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, n. 2, p. 222–229, 2014.

¹⁶DORGAN, J. R.; LEHERMEIER, H.; MANG, M. Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly (Lactic Acid)s. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2000.

¹⁷GRUBER, P.; O'BRIEN, M. Polylactides “NatureWorks® PLA”. **Biopolymers Online**, p. 235–239, 2005.

¹⁸LASPRILLA, A. J. R. et al. Synthesis and Characterization of Poly (Lactic Acid) for Use in Biomedical Field. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 985–990, 2010.

¹⁹MARK, James E..**Physical Properties of Polymers Handbook**. Nova Yorque: Springer, 2007.

²⁰AURAS, R. et al. **Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. Hoboken: Wiley & Sons, Inc., 2010.

²¹PANDEY, A. K. Recent advancements of biodegradable polylactic acid/ polylactide: A review on synthesis, characterization and applications. **Advanced Materials Letters**, n. January, p. 1–10, 2013.

²²SHIRAI, M. A. et al. Adipate and Citrate Esters as Plasticizers for Poly(Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Sheets. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n. 1, p. 54–61, 2015.

²³GALOTTO, M.; ULLOA, P. Effect of high-pressure food processing on the mass transfer properties of selected packaging materials. **Packaging and Technology and Science**, v. 23, n. May, p. 253–266, 2010.

²⁴FELISBERTI, M. I.; CASSU, S. N. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255–263, 2005.

²⁵CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

²⁶GODWIN, A.; KRAUSKOPF, L. G.. Plasticizers. In: WILKES, Charles E.; SUMMERS, James W.; DANIELS, Charles A.. **PVC Handbook**. Munich: Hansen, 2005. p. 173-197.

²⁷VIEIRA, M. G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254–263, 2011.

²⁸WANG, S. *et al.* Influence of urea and glycerol on functional properties of biodegradable PVA/xylan composite films. **Cellulose**, v. 21(1), p. 495–505, 2014.

²⁹WYPYCH, George. Effect of Plasticizers on Properties of Plasticized Materials. In: WYPYCH, George. **Handbook of Plasticizers**. Toronto: Chemtech Publishing, 2004. p. 193-201.

³⁰MARCILLA, A.; BELTRÁN, M.. Mechanisms of Plasticizers Action. In: WYPYCH, George. **HANDBOOK OF Plasticizers**. 2. ed. Toronto: Chemtech Publishing, 2004. Cap. 5. p. 107-120.

³¹MORARU, C. I. et al. Plasticizing and Antiplasticizing Effects of Water and Polyols on a Meat-Starch Extruded Matrix. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 9, 2002.

³²MATVEEV, Y. I.; GRINBERG, V. Y.; TOLSTOGUZOV, V. B. The plasticizing effect of water on proteins, polysaccharides and their mixtures. Glassy state of biopolymers, food and seeds. **Food Hydrocolloids**, v. 14, p. 425–437, 2000.

³³GRUBER, P.; O'BRIEN, M. Polylactides "NatureWorks® PLA". **Biopolymers Online**, p. 235–239, 2005.

³⁴RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 12, p. 1223–1248, 2004.

³⁵SIN, L. T.; RAHMAT, A. R.; RAHMAN, W. A. W. A. **Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications**. Waltham: Elsevier Inc., 2012. 341 p.

³⁶MEKONNEN, T. et al. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 13379–13398, 2013.

³⁷YAWS, C. L.. **Handbook of Chemical Compound Data for Process Safety**. Houston: Gulf Publishing Company, 1997. 233 p.

³⁸MARCHETTI, A. A. et al. Biodegradation of potential diesel oxygenate additives: dibutyl maleate (DBM), and tripropylene glycol methyl ether (TGME). **Chemosphere**, v. 52, p. 861–868, 2003.

³⁹ERYTHROPEL, H. C. et al. Designing greener plasticizers: Effects of alkyl chain length and branching on the biodegradation of maleate based plasticizers. **Chemosphere**, v. 134, p. 106–112, 2015.

⁴⁰ERBIL, Y. H. Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers. Boca Raton: CRC Press, 2003. 2000 p.

⁴¹TAKAHASHI, K. Alternating copolymerization of a surface- active monomer having an active ester group with dialkyl fumarates. **Polymer**, v. 36, n. 24, p. 4675–4681, 1995.

⁴²HANSEN, C. M. **HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS**. Boca Raton: Crc Press, 2013

⁴³CHEN, J. S.; TU, S. L.; TSAY, R. Y. A morphological study of porous polylactide scaffolds prepared by thermally induced phase separation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 2, p. 229–238, 2010.

⁴⁴YADAV, G. D.; THATHAGAR, M. B. Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts. **Reactive and Functional Polymers**, v. 52, n. 2, p. 99–100, 2002.

⁴⁵AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 7028 – 07: Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) Philadelphia, 2004. 14 p.

⁴⁶AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 638 – 03: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Philadelphia, 2000. 15 p.

⁴⁷SILVERSTEIN M.ROBERT, WEBSTER X. FRANCIS, K. J. D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds** Organic Chemistry Honoken John Wiley & Sons, Inc, , 2005.

⁴⁸LJUNGBERG, N.; WESSLÉN B. Poly(vinyl chloride) plasticized with succinate esters: synthesis and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 86(5), p.1227-1234, 2002.

⁴⁹PORTO, Evelise Fonseca dos Santos. **Síntese e aplicação de bio-oligoésteres como plastificantes ao poli(ácido láctico): estrutura e propriedades**. 2016. 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

⁵⁰CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007. 448 p.

⁵¹KAMTHAI, S.; MAGARAPHAN, R. Thermal and Mechanical Properties of Polylactic Acid (PLA) and Bagasse Carboxymethyl Cellulose (CMC B) Composite by Adding Isosorbide Diesters. **AIP Conference Proceedings**, v. 060006, p. 1–5, 2015.

⁵²MÜLLER, Alejandro J.; MICHELL, Rose Mary. Differential Scanning Calorimetry of Polymers. In: GUO, Qipeng. **Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing**. Toronto: John Wiley & Sons, Inc, 2016. p. 72-99.

⁵³LJUNGBERG, N.; WESSLEN, B. The Effects of Plasticizers on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Poly (Lactic Acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 1227–1234, 2002.

⁵⁴ARMENTANO, I. et al. Processing and characterization of plasticized PLA / PHB blends for biodegradable multiphase systems. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 7, p. 583–596, 2015.

⁵⁵WYPYCH, George. Plasticizer Motion and Diffusion. In: WYPYCH, George. **Handbook of Plasticizers**. Toronto: Chemtech Publishing, 2004. p. 151-169.